

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
Programa de Pós-Graduação em Química



Mateus Soares da Silva

**INCORPORAÇÃO DE GRUPOS FOSFATOS NA CELULOSE PARA USO  
COMO ADSORVENTE DE RODAMINA B**

Teresina-PI

2019

Mateus Soares da Silva



**INCORPORAÇÃO DE GRUPOS FOSFATOS NA CELULOSE PARA USO  
COMO ADSORVENTE DE RODAMINA B**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

Teresina-PI  
2019

FICHA CATALOGRÁFICA  
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Setorial do CCN

S586i Silva, Mateus Soares da .  
Incorporação de grupos fosfatos na celulose para uso  
como adsorvente de rodamina B / Mateus Soares da Silva –  
Teresina, 2019.  
54f.: il. color.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí,  
Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em  
Química, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

1. Celulose. 2. Adsorção – Rodamina B. I. Título.

CDD 547.07

Bibliotecária: Caryne Maria da Silva Gomes / CRB 1461



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
 Núcleo de Pesquisa em Ciências Básicas - Bloco A  
 Campus Ministro Petrônio Portello – CEP. 64.049-550 - Teresina / PI –  
 Fone: (086) 3237 1584, ppgquimica@ufpi.edu.br - www.ufpi.br/ppgquimica



ATA DE DEFESA DA 233 DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Candidato: Mateus Soares da Silva**

Ao Décimo nono dia do mês de Fevereiro de dois mil e dezenove, às oito horas e trinta minutos, reuniu-se, no Auditório do PPGCM da Universidade Federal do Piauí, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, a Comissão Julgadora composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho (orientador/presidente), Profa. Dra. Josy Antevéli Osajima Furtini (membro interno/UFPI), Prof. Dr. Roosevelt Delano de Sousa Bezerra (membro externo/UFPI) e Profa. Dra. Pollyana de Aragão Trigueiro (suplente/UFPI), para a Defesa de Dissertação de Mestrado, sob o título: **“Incorporação de grupos fosfatos na celulose para uso como adsorvente de Rodamina B”**, apresentado por **Mateus Soares da Silva**. Ao final dos trabalhos, a Comissão Julgadora reuniu-se em sessão secreta para o julgamento e atribuição de pareceres. De acordo com o Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, o candidato foi considerado Aprovado. Encerrada a sessão secreta, o presidente informou ao público presente o resultado do consenso. Nada mais havendo a tratar, a reunião foi encerrada e, para constar, eu, José Milton Elias de Matos, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química, lavrei a presente ata, que assino como os demais membros da Comissão Julgadora.

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho  
(orientador/presidente/UFPI)

*Edson Cavalcanti da Silva Filho*

Profa. Dra. Josy Antevéli Osajima Furtini  
(membro interno/UFPI)

*Josy Antevéli Osajima Furtini*

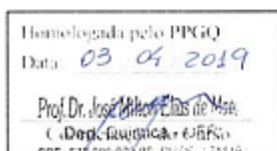
Prof. Dr. Roosevelt Delano de Sousa Bezerra  
(membro externo/UFPI)

*Roosevelt Delano de Sousa Bezerra*

Profa. Dra. Pollyana de Aragão Trigueiro  
(Suplente/UFPI)

\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

Teresina, 19 de Fevereiro de 2019.



*Edson Cavalcanti da Silva Filho*  
 Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho  
 Presidente

## DEDICATÓRIA

À toda a minha Família.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Damião e Eunice, e meu irmão Mitchell por todo o apoio, amor e carinho.

À Deus por ter me dado o maior presente da minha vida que é meu filho José Mateus, motivo pelo qual faço de tudo!

À Rafaella por ter me apoiado e convivido comigo durante uma parte importantíssima da minha vida.

À toda minha família!

Ao Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho, pela confiança e a grande oportunidade desde a iniciação científica, pela orientação, a amizade, dedicação, incentivos, ensinamentos, paciência, e por ser um exemplo profissional e pessoal a ser seguido.

Aos demais professores do LIMAV, Dr. Luiz de Sousa Santos Júnior, Dra. Josy Anteveli Osajima, Dra. Maria Rita de Moraes C. Santos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

A todos os professores do departamento de Química pelo conhecimento transmitido e inspiração.

A todos os meus colegas de graduação e/ou pós-graduação, Arkellau, Hugo, Jairo, Eliúde, Jessica, Josy, Mikael, Fernando, Felipe.

Aos meus grandes amigos Cássio e Djarlyson por todas as aventuras já vividas.

Aos meus grandes amigos Francisco, Maelson, Talles, Roosevelt e Lucinaldo por todos os momentos de descontração, pela amizade, por todos os incentivos e trocas de conhecimentos.

A toda a comunidade LIMAV, Kelson, Luciano, Fabrícia, Alan Ícaro, Kilson, Fran, Elton, Sol, Marcos Pereira, Raimundo, Edgar, Jian Carlos, Marcus Vinicius, Onaira, Thais, Seu Alencar, Fernando que sempre estiveram presentes e dispostos a ajudar.

A Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que não foram citados, mas que participaram dessa conquista.

**MUITO OBRIGADO!**

## RESUMO

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas com corantes sintéticos é um problema ambiental. A Rodamina B (RhB) é um corante catiônico utilizado em diversos setores industriais, sobretudo, na têxtil e na produção de cartuchos para utilização em impressoras. Diante disso, diversos métodos têm sido empregados para a remoção desses contaminantes de meio aquoso, dando destaque para a adsorção por se tratar de um método simples e eficiente. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi modificar a superfície da celulose microcristalina (C) com ácido fosfórico e tripolifosfato de sódio para obter um biopolímero com grupos fosfatos incorporados (CP). O material CP foi caracterizado por espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  no estado sólido, difração de Raios-X, termogravimetria, derivada termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial. O processo de adsorção da RhB em CP foi avaliado otimizando os parâmetros pH, tempo de contato, concentração inicial do corante, temperatura e influência de íons. O biopolímero modificado CP apresentou maior capacidade de adsorção em pH 3,0 e o tempo ótimo de contato foi de 65 min, sendo o modelo de pseudo-primeira-ordem o que descreve a cinética de adsorção, o qual indica que a etapa determinante da adsorção precede a difusão superficial. As isotermas experimentais de adsorção, nas temperaturas de 298, 308 e 318 K, se ajustaram ao modelo de Langmuir, indicando que a adsorção ocorreu em monocamada na superfície contendo um número fixo de sítios de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção foi exotérmico ( $\Delta H = - 41,532 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e não-espontâneo ( $\Delta G > 0$ ), sendo que a não-espontaneidade aumentou com o aumento da temperatura. A capacidade máxima de adsorção da RhB em CP foi de  $46,91 \text{ mg g}^{-1}$ , em 298 K, enquanto C apresentou apenas  $5,39 \text{ mg g}^{-1}$  também em 298 K. A presença de íons em solução provocou redução da capacidade de adsorção de RhB em CP.

Palavras-chave: Celulose. Modificação. Adsorção. Rodamina B.

## ABSTRACT

The contamination of surface and groundwater with synthetic dyes is an environmental problem. Rhodamine B (RhB) is a cationic dye used in various industrial sectors, especially in textiles and the production of cartridges for use in printers. In view of this, several methods have been employed to remove these contaminants from aqueous media, highlighting adsorption because it is a simple and efficient method. In this context, the objective of this paper was to modify the surface of microcrystalline cellulose (C) with phosphoric acid and sodium tripolyphosphate to obtain a biopolymer with incorporated phosphate groups (CP). CP was characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction, thermogravimetry, derivative thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The adsorption process of RhB in CP was evaluated by optimizing the parameters pH, contact time, initial dye concentration, temperature and ion influence. The modified CP biopolymer had a higher adsorption capacity at pH 3.0 and the optimum contact time was 65 min. The pseudo-first-order model describes better the adsorption kinetics, which indicates that the determinant step of the adsorption precedes surface diffusion. The experimental adsorption isotherms, at temperatures 298, 308 and 318 K, fitted better the Langmuir model, indicating a monolayer adsorption at the surface containing a fixed number of adsorption sites. The thermodynamic parameters showed that the adsorption process was exothermic ( $\Delta H = -41.532 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and non-spontaneous ( $\Delta G > 0$ ), with non-spontaneity increasing with rising temperature. The maximum adsorption capacity of RhB in CP was  $46.91 \text{ mg g}^{-1}$ , at 298 K, while C showed only  $5.39 \text{ mg g}^{-1}$  at the same temperature. The presence of ions in solution caused reduction of adsorption of RhB in CP.

**Keywords:** Cellulose. Modification. Adsorption. Rhodamine B



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da rodamina B.....	15
Figura 2- Estrutura química da celulose.....	18
Figura 3 - Espectro de EDS da CP.....	26
Figura 4- Espectros de RMN de $^1\text{H}$ da C (i) e da CP (ii). Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ da C (iii (a)) e da CP (iii (b)). Espectro de RMN de $^{31}\text{P}$ da CP (iv).....	29
Figura 5- Difractogramas de Raios-X da C (i(a)) e da CP (i(b)). Curvas TG da C (ii(a)) e da CP (ii(b)). Curvas DTG da C (iii(a)) e da CP (iii(b)). Curvas DSC da C (iv(a)) e da CP (iv(b)).....	31
Figura 6- Esquema proposto para a hidrólise do STPP em $\text{H}_3\text{PO}_4$ (i). Esquema proposto para a reação da celulose com o grupo monofosfatado (a) em ureia fundida (ii).....	34
Figura 7- Efeito do pH no processo de adsorção da RhB em CP. ....	35
Figura 8 - Distribuição das microespécies predominantes da RhB em diferentes valores de pH utilizando o software MarvinSketch 15.4.13. ....	36
Figura 9 - Distribuição das microespécies da CP em diferentes valores de pH utilizando o software MarvinSketch 15.4.13. ....	37
Figura 10 - Proposta do mecanismo de adsorção da RhB na CP em pH 3,0 (i) e em pH 4,0 (ii).....	37
Figura 11 - Efeito do tempo de contato no processo de adsorção da RhB na CP. ....	40
Figura 12 - Isotermas experimentais de adsorção do corante RhB na CP nas temperaturas de 298 (i), 308 (ii) e 318 K (iii). ....	43
Figura 13 - Efeito de íons no processo de adsorção do corante RhB na CP. ....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise de EDS para a C e CP. ....	27
Tabela 2 - Parâmetros do estudo cinético de adsorção do corante RhB na CP. .	40
Tabela 3 - Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção da RhB na CP.....	44
Tabela 4 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção da RhB na CP.....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS

$C_e$	Concentração do corante no equilíbrio
$C_f$	Concentração final de corante
$C_i$	Concentração inicial de corante
$K_F$	Constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção
$K_L$	Constante de Langmuir relacionada a energia livre de adsorção
$K_T$	Constante da isoterma de Temkin
$K_c$	Constante de equilíbrio termodinâmica
$R_L$	Constante adimensional para a isoterma de Langmuir
$k_1$	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem
$k_2$	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem
$\beta$	constante de adsorção relacionada com o grau de cobertura da superfície do adsorvente e a energia de ativação do processo de quimissorção
$\alpha$	é constante de velocidade inicial de adsorção
$q_{e,cal}$	Quantidade adsorvida teórica por grama de adsorvente
$q_{e,exp}$	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio
$q_{max}$	Capacidade máxima de adsorção segundo o modelo de Langmuir
$q_t$	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo $t$
$\Delta G^\circ$	Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta H^\circ$	Variação de entalpia
$\Delta S^\circ$	Variação de entropia
$^{13}\text{C}$	Núcleo de carbono-13
$^1\text{H}$	Núcleo de hidrogênio
$^{31}\text{P}$	Núcleo de fósforo-31
C	Celulose pura
CP	Celulose Fosfatada
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X
DRX	Difratometria de raios-X
DTG	Derivada termogravimétrica
RhB	Corante Rodamina B
STPP	Tripolifosfato de sódio

<i>IC</i>	Índice de cristalinidade
pH	Potencial hidrogeniônico
$R^2$	Coefficiente de correlação
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG	Termogravimetria
TMS	Tetrametilsilano
$\lambda_{\max}$	Comprimento de onda de máxima absorção
<i>C</i>	Constante proporcional à espessura da camada limite
<i>R</i>	Constante dos gases ideais
<i>T</i>	Temperatura absoluta
<i>V</i>	Volume de solução de corante
<i>b</i>	Constante de Temkin, relacionada ao calor de adsorção
<i>m</i>	Massa de adsorvente
<i>n</i>	Constante de Freundlich
<i>t</i>	Tempo de adsorção

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO .....	14
2.1 Corantes .....	14
2.2 Adsorção.....	15
2.3 Celulose.....	17
2.4 Fosfatação da celulose .....	19
3 OBJETIVOS .....	21
3.1 Objetivo geral.....	21
3.2 Objetivos específicos .....	21
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	22
4.1 Materiais .....	22
4.2 Modificação da celulose.....	22
4.3 Caracterizações.....	22
4.4 Medidas de pH.....	23
4.5 Medidas de absorvância .....	23
4.6 Adsorção.....	23
4.6.1 Efeito do pH .....	23
4.6.2 Efeito do tempo de contato .....	24
4.6.3 Efeito da concentração inicial do corante e temperatura.....	25
4.6.4 Efeito de íons.....	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1 Caracterizações.....	26
5.2 Adsorção.....	34
5.2.1 Efeito do pH .....	34
5.2.2 Efeito do tempo .....	38
5.2.3 Efeito da concentração inicial do corante e temperatura.....	41
5.2.4 Efeito de íons .....	45
6 CONCLUSÃO.....	47
REFERÊNCIAS.....	48

## 1 INTRODUÇÃO

Os corantes são compostos orgânicos amplamente utilizados nas indústrias de plástico, couro, borracha, papel, cosméticos e têxtil. Estima-se que apenas a indústria têxtil é responsável por despejar 100 toneladas de corantes por ano no meio ambiente (POSTAI et al., 2016; INVINBOR et al., 2016). A presença desses contaminantes nos ambientes aquáticos confere coloração indesejável à água, reduzindo a penetração da luz solar e prejudicando a vida dos organismos aquáticos (YU et al., 2015; SILVA et al., 2016). As moléculas dos corantes possuem elevada massa molecular, estrutura química complexa e não são biodegradáveis (INVINBOR et al., 2016). Além disso, esse grupo de poluentes apresenta alta estabilidade em meio aquoso dificultando, dessa forma, a sua remoção do meio ambiente (POSTAI et al., 2016).

A Rodamina B (RhB) é um corante catiônico utilizado em diversos setores industriais, sobretudo, na têxtil e na produção de cartuchos para utilização em impressoras (BHATTACHARYYA; SENGUPTA; SARMA, 2014). A presença desse corante nos ecossistemas aquáticos causa impactos negativos tanto para o meio ambiente quanto para a saúde pública, visto que esse poluente provoca irritação na pele, olhos e no trato respiratório, além de apresentar potencial carcinogênico (CHENG; LI; LIU, 2017). Desse modo, torna-se necessário a remoção da Rodamina B dos ecossistemas aquáticos.

Nesse contexto, diversos métodos químicos e físicos têm sido utilizados para a remoção de corantes de meio aquoso, tais como oxidação química (DU; CHEN, 2018), coagulação (ZHANG et al., 2014), fotodegradação (HONORIO et al., 2018), filtração por membrana (NIKOOE; SALJOUGH, 2017) e adsorção (POSTAI et al., 2016; INVINBOR et al., 2016; YU et al., 2015; SILVA et al., 2016; BHATTACHARYYA; SENGUPTA; SARMA, 2014). Dentre esses métodos, a adsorção se destaca em virtude da sua eficiência em remover poluentes, por seu baixo custo de processamento, e, além disso, não há a necessidade de qualquer etapa de pré-tratamento antes de sua aplicação (LIU; REN; CHEN, 2016). O processo de adsorção na interface sólido-líquido envolve a separação de uma substância, seguida de sua concentração ou acumulação na superfície de um material (LACERDA et al., 2015). A substância e a superfície sólida são denominadas, respectivamente, de adsorbato e adsorvente (SILVA et al., 2016).

Diante disso, materiais abundantes vêm sendo investigados como adsorventes. Dentre esses, a celulose se destaca por ser o biopolímero mais abundante da natureza, de fonte renovável, não tóxico e biodegradável (SOUSA; SILVA FILHO; AIROLDI, 2009; SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2013). Além dessas características, a superfície da celulose é susceptível a modificações químicas, pois possui grupos hidroxila em sua estrutura química, os quais podem reagir de maneira análoga aos álcoois primários e secundários. Um dos objetivos da modificação da superfície da celulose é obter materiais com maior capacidade de adsorver poluentes, presentes em ambientes aquáticos, em relação ao biopolímero precursor.

Diversos trabalhos têm reportado a obtenção de derivados da celulose a partir da reação desse biopolímero com grupamentos químicos que contêm átomos de nitrogênio (SILVA et al., 2013), enxofre (SANTANA et al., 2010) e oxigênio (SILVA et al., 2018). Além dessas modificações, as reações de incorporação de grupos fosfatos na superfície da celulose também têm sido investigadas em vários estudos, sendo que um dos principais reagentes utilizados, como precursor de grupos fosfatos, é o ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). Para a reação de fosfatação da celulose, tem-se empregado diferentes condições reacionais variando parâmetros como solventes, tempo de reação, temperatura, proporção entre reagentes e concentração dos reagentes envolvidos na reação química (SILVA et al., 2016; BEZERRA et al., 2016; LUVENA; EZOVITOVA, 2014; OSHIMA et al., 2011; KOKOL et al., 2015; SHI et al., 2014; WANROSLI et al., 2013).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi obter um novo material adsorvente proveniente da reação da celulose microcristalina com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e tripolifosfato de sódio ( $Na_5P_3O_{10}$ ) na presença de ureia ( $(NH_2)_2CO$ ), e aplicá-lo na adsorção do corante RhB, otimizando os parâmetros pH, tempo de contato, concentração inicial do corante, temperatura e efeito de íons.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

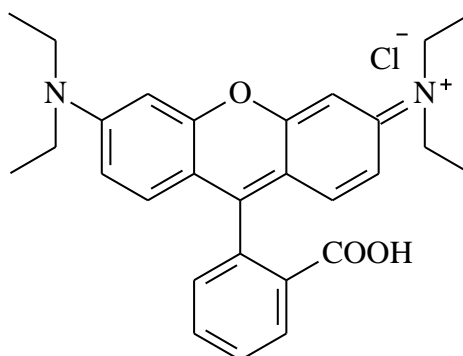
### 2.1 Corantes

A utilização da cor a partir de recursos naturais tem sido reportada desde os tempos pré-históricos, cerca de 30 000 anos atrás, na pintura do corpo, na coloração das peles usadas pelo homem e na pintura das habitações das cavernas. Os corantes usados para colorir as roupas eram comumente extraídos de fontes vegetais, incluindo plantas, árvores, sementes, peles de frutas etc., ou de fontes animais, como insetos esmagados e moluscos (SIRIKITTIKUL, 2004).

A descarga de corantes nos corpos naturais de água tem afetado o equilíbrio ecológico e consequentemente tem provocado efeitos nocivos sobre a flora e a fauna (YU et al., 2015; SILVA et al., 2016). Os corantes não são apenas resistentes à degradação biológica ou química, mas também têm alta mobilidade ambiental e forte tendência para bioacumulação na cadeia alimentar (FU; WANG, 2011). Esses poluentes são capazes de causar graves problemas ambientais devido à sua alta toxicidade para os organismos aquáticos além de possuírem aspecto estético indesejável (SILVA et al., 2018).

O corante rodamina B (RhB) (Figura 1) é considerado um corante catiônico e é pertencente à família de compostos orgânicos chamados fluoronas. Esse corante é utilizado em diversos setores industriais, principalmente na têxtil e na produção de cartuchos para utilização em impressoras. Ainda é usado com frequência como um corante traçante em água para determinar a taxa e direção de fluxos e transportes. A rodamina B apresenta fluorescência e pode ser detectado facilmente e a baixo custo com instrumentos chamados fluorômetros em aplicações de biotecnologia (BHATTACHARYYA; SENGUPTA; SARMA, 2014). A presença da rodamina B nos ambientes aquáticos pode causar danos tanto para o meio ambiente quanto para a saúde pública, visto que este pode causar irritação em várias partes do corpo, como, por exemplo, na pele, olhos e no trato respiratório, além de apresentar potencial carcinogênico (CHENG; LI; LIU, 2017).



**Figura 1 - Estrutura química da rodamina B**

**Fonte: Elaborado pelo autor**

## **2.2 Adsorção**

As águas residuais de corantes são geralmente tratadas por meio do processo de coagulação/floculação (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012), tratamento aeróbico ou anaeróbico (KOUPEIAE; MOGHADDAM; HASHEMI, 2011), tratamento eletroquímico (MOOK et al., 2017), oxidação avançada (HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2017), filtração por membrana (GUO et al., 2016) e métodos de adsorção (ZHANG et al., 2014), sendo este o mais estudado desses métodos, devido à sua eficiência.

O processo de adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases, (interface líquido-sólido ou interface gás-sólido). A substância que se acumula na interface é chamada adsorvato e o material sólido em que a adsorção ocorre é denominado adsorvente (SILVA et al., 2013).

A adsorção é classificada em dois tipos, sendo estes a quimissorção e a fisissorção. Quando a atração entre a superfície sólida e as substâncias adsorvidas é de natureza física, a adsorção é referida como adsorção física ou fisissorção. Na adsorção física as forças atrativas entre as moléculas adsorvidas e a superfície sólida são as forças de van der Waals e, portanto são de natureza fraca, resultando em adsorção reversível. Caso as forças de atração são devidas à formação de ligações químicas, então o processo de adsorção é chamado de adsorção química ou quimissorção. Neste último caso, torna-se difícil remover as espécies adsorvidas na superfície sólida por conta da forte atração entre o adsorvato e o adsorvente. (GUPTA; SUHAS, (2009).

Em relação ao tratamento dos ambientes aquáticos, o processo de adsorção é bastante utilizado para remover certas classes de contaminantes das águas, sobretudo, àqueles que não são removidos por tratamentos biológicos convencionais (DABROWSKI, 2001; ALLEN; KOUMANOVA, 2005). Os corantes de origem sintética que apresentam estrutura aromática complexa não são removidos por microrganismos, visto que estes não possuem enzimas específicas para degradação desses corantes sob condições aeróbicas (COSTA, 2008). A adsorção tem se mostrado superior a outros métodos em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade e facilidade de operação. A adsorção também não resulta na formação de subprodutos que sejam nocivos ao meio ambiente e a saúde humana.

Existem muitos fatores que afetam a adsorção de corante, como o pH da solução, temperatura, tempo de contato, dosagem de adsorvente e concentração do corante. Assim, os efeitos desses parâmetros devem ser levados em consideração. A otimização de tais condições ajudará significativamente no desenvolvimento de processos de tratamento em escala industrial para a remoção de corantes (YAGUB et al., 2014).

Dentre os adsorventes utilizados, o carvão ativado é o mais usado para a remoção de poluentes das águas residuais entre todos os materiais adsorventes propostos. Em particular, a eficácia da adsorção em carvões ativados para remoção de uma grande variedade de corantes de águas residuais o tornou a alternativa ideal para outras opções de tratamento mais caras. No entanto, o carvão ativado apresenta várias desvantagens sendo bastante dispendioso, tem dificuldade na regeneração e não é seletivo, e é ineficaz contra corantes dispersivos e corantes à cuba. (YAGUB et al., 2014).

Além do carvão ativado, muitos outros materiais têm sido investigados para o uso como adsorventes na adsorção de corantes em efluentes industriais. Dentre estes materiais incluem-se zeólitas (ALVER; METIN, 2012; CHENG; LI; LIU, 2018), argilas (BENTAHAR et al., 2017), óxido de grafeno (KONICKI; ALEKSANDRZAK; MIJOWSKA, 2017), nanomateriais (TAN et al., 2015) e compósitos de quitosana (NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011).

O custo é um parâmetro importante ao se comparar os materiais adsorventes. Em geral, um adsorvente pode ser considerado "de baixo custo" se requer pouco processamento e é de natureza abundante, ou é um material de resíduos de outra

indústria que perdeu seu valor econômico ou é um subproduto (YAGUB et al., 2014).

### **2.3 Celulose**

O uso de materiais naturais como adsorventes é uma alternativa promissora devido à sua abundância relativa. A celulose é a matéria-prima natural mais abundante, com produção total de  $10^{11}$ - $10^{12}$  toneladas/ano (HUBER et al., 2012). É um polímero com baixo custo, biodegradável e renovável que é fibroso, resistente e insolúvel em água e ajuda a sustentar a estrutura das paredes celulares de plantas e algas (SUHAS et al., 2016).

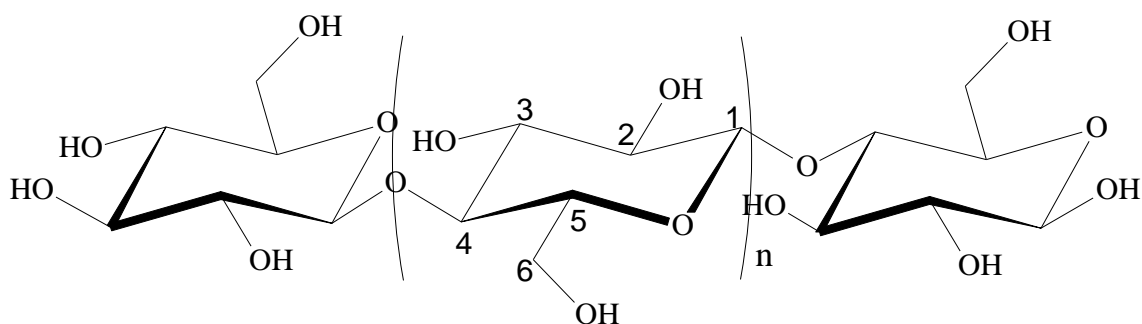
As fontes comerciais de celulose incluem principalmente madeira ou algodão. No entanto, a celulose também pode ser extraída de diferentes partes de plantas e outras fontes, como fungos, algas e bactérias, mas vale a pena mencionar que o conteúdo de celulose varia de fonte para fonte (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Fontes naturais como o algodão podem conter até 98% de celulose, e alguns tipos de madeira podem ter até 90% de celulose. (SUHAS et al., 2016)

A elucidação da estrutura polimérica da celulose ocorreu em 1920 com o trabalho pioneiro de Hermann Staudinger. Por meio da acetilação e desacetilação da celulose, Staudinger reconheceu que sua estrutura não consiste apenas em uma agregação de unidades de D-glicose. Em vez disso, as unidades de glicose encontram-se ligadas entre si de forma covalente para formar cadeias moleculares longas. Isto, juntamente com a pesquisa de Staudinger com outras moléculas de cadeia, marcou a descoberta do estado polimérico das moléculas e das reações correspondentes únicas aos polímeros e representa a origem da ciência dos polímeros (KLEMM et al., 2005).

A Figura 2 mostra a estrutura molecular da celulose como um carboidrato polimérico gerado pela repetição  $\beta$ -D-glucopiranoose, as quais estão covalentemente ligadas através de funções acetais entre o grupo OH equatorial do átomo de carbono-4 (C4) e o átomo de carbono-1 (C1), daí a denominação  $\beta$ -1,4-glucano, que é, em princípio, a maneira na qual a celulose é biogeneticamente formada. Como resultado, temos a celulose como um polímero extenso de cadeia linear com um grande número de grupos hidroxila, sendo três por unidade anidroglicose (AGU), sendo esta a unidade central presente na Figura 3, numa

conformação termodinamicamente preferida, 4C1 – ligação entre o carbono 4 e o carbono 1 (SILVA FILHO, 2008).

**Figura 2- Estrutura química da celulose.**



**Fonte: SILVA FILHO, 2008**

A celulose contém um grande número de átomos de oxigênio e de hidrogênio, que estão envolvidos na formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares entre as mesmas cadeias de celulose vizinhas e proporcionam rigidez às cadeias de celulose (KOCHERBITOV et al., 2008). Assim, a celulose não se dissolve em água e em solventes comuns devido a fortes ligações de hidrogênio entre suas cadeias, mesmo sendo um polímero linear e contendo dois tipos de grupos hidroxila, hidroxila primária no grupo metilol (-CH<sub>2</sub>OH) em C-6 e grupos hidroxila secundárias (-OH) em C-3 e C-2, ambos hidrofílicos. Como resultado das ligações de hidrogênio entre as correntes de celulose e as forças de van der Waals entre as unidades de glicose há a formação de regiões cristalinas na celulose (O'CONNELL; BIRKINSHAW; O'DWYER, 2008).

A celulose não modificada tem baixa capacidade de adsorção. Silva et al. (2015) demonstraram que a celulose tem capacidade de adsorção de 5,97 mg g<sup>-1</sup> para o corante aniônico vermelho reativo RB. No entanto, uma modificação química da celulose pode ser executada para alcançar uma capacidade de adsorção eficiente para íons de metais pesados e outros poluentes (GÜÇLÜ; GÜRDA; ÖZGÜMÜS, 2003). As propriedades da celulose, tais como seu caráter hidrofílico ou hidrofóbico, elasticidade, adsorção de água, capacidade de adsorção ou troca iônica, resistência a ataque microbiológico e resistência térmica, geralmente são

modificados por tratamentos químicos (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016).

A unidade  $\beta$ -D-glicopiranosose na cadeia de celulose contém um grupo hidroxila primário e dois grupos hidroxilas secundárias. Grupos funcionais podem ser ligados a estes grupos hidroxilas através de uma variedade de reações. As principais rotas de modificação direta de celulose na preparação de materiais adsorventes são esterificação, eterificação, halogenação e oxidação (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016)

No trabalho publicado por Silva et al, (2013), a celulose foi modificada pela reação com aminoetanotiol após uma etapa de halogenação por meio da rota de cloração. A cloração da celulose foi empregada como rota intermediária na incorporação da molécula de aminoetanotiol e o agente clorante empregado foi o cloreto de tionila sendo este bastante utilizado pelo fato de se obter um produto com grau de substituição próximo a 1,0 no C-6 (MUSYOKA et al., 2011). A matriz foi eficaz na remoção do corante aniônico reativo vermelho em meio aquoso com valores de pH de 2 e 9.

#### **2.4 Fosfatação da celulose**

A incorporação química de grupos fosfatos na estrutura química da celulose altera significativamente as suas propriedades físico-químicas, visto que o biopolímero modificado passa a apresentar as características do grupo fosfato. A celulose fosfatada é utilizada na indústria têxtil como um retardador de chamas a base de celulose. Além disso, ainda é utilizada como um biopolímero para o tratamento de doenças relacionadas ao transporte de íons cálcio (BEZERRA et al., 2014).

Devido a relevância dos grupos fosfatos, diversas metodologias para a fosfatação da celulose têm sido desenvolvidas, quer pela reação com os grupos hidroxilas livres nas posições C2, C3 ou C6 (da estrutura da celulose pura) ou por deslocamento de um grupo éster ou éter já presente na celulose. Estes últimos são geralmente utilizados em reação química homogênea utilizando reagentes tóxicos e principalmente solventes orgânicos que promovem a ruptura parcial ou total das fibras da celulose. A obtenção dos derivados fosfatados da celulose tem sido

realizada em vários solventes [dimetil sulfóxido (DMSO)-metilamina, DMAc-LiCl, SO<sub>3</sub>-triethylamina, ácido fórmico, ácido trifluoroacético, N,N-dimetilformamida (DMF)-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, paraformaldeído, trimetilclorosilano-DMF, ureia fundida ou aquosa-NaOH] com diversos compostos contendo fósforo (ácidos fosfórico e fosfínico, oxiacidos de fósforo, pentóxido de fósforo, amidofosfatos, derivados alquila ou arila do ácido fosforoso) (KOKOL et al., 2015).

O ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) é o principal precursor de fosfato utilizado nas reações de fosforilação da celulose. A reação utilizando o ácido fosfórico, como precursor de fosfato, pode ser realizada de duas maneiras (heterogeneamente e homogeneamente), e dependendo do caminho seguido na reação serão produzidos produtos fosfatados diferentes (KOKOL et al., 2015).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 *Objetivo geral*

Obter um novo material adsorvente oriundo da reação da celulose microcristalina com ácido fosfórico e tripolifosfato de sódio na presença de ureia, e aplicá-lo na adsorção do corante rodamina B, otimizando os parâmetros pH, tempo de contato, concentração inicial do corante, temperatura e efeito de íons.

#### 3.2 *Objetivos específicos*

- Realizar a modificação química da celulose com ácido fosfórico e tripolifosfato de sódio na presença de ureia.
- Caracterizar o material obtido por espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  no estado sólido, difração de Raios-X, termogravimetria, derivada termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial.
- Aplicar o material na adsorção do corante rodamina B (RhB) em meio aquoso;
- Investigar o efeito dos parâmetros pH, tempo de contato, concentração inicial do corante, temperatura e influência de íons na adsorção do corante;
- Avaliar a cinética de adsorção por meio do ajuste não linear dos dados experimentais do tempo de contato aos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich;
- Ajustar os dados experimentais de isotermas de adsorção aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin;
- Investigar a termodinâmica de adsorção por meio da determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$ ).

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Celulose microcristalina (Fagron), ácido fosfórico (Vetec), tripolifosfato de sódio (Aldrich), hidróxido de sódio (Synth), ácido clorídrico (Synth), ureia (Dinâmica), cloreto de sódio (Synth), Rodamina B (RhB) (Sigma-Aldrich) e água deionizada. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e sem prévia purificação.

### 4.2 Modificação da celulose

Inicialmente, fundiu-se 1,85 g de ureia ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) a uma temperatura de 413 ± 5 K, e posteriormente foram adicionados ao sistema reacional 1,00 g da celulose microcristalina (C), 3,78 mL de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e 22,7 g de tripolifosfato de sódio (STPP). A proporção entre os reagentes foi de 1,0 mol do monômero da C para 5,0 mols de (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, 10,0 mols do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 10,0 mols do STPP. O sistema foi mantido sob agitação por 60 min a 423 ± 5 K. Ao final da reação, a suspensão foi centrifugada a 3500 rpm por 5 min e, por conseguinte, o sobrenadante foi descartado. Em seguida, o sólido foi lavado com acetona e água deionizada e depois seco na estufa por 12 h a 353 K. A celulose fosfatada (CP), mostrou-se um pó insolúvel em água. Esta metodologia de modificação da celulose foi desenvolvida com base em trabalhos reportados na literatura (LUVENA; EZOVITONA, 2014; KOKOL et al., 2015; OSHIMA et al., 2011).

### 4.3 Caracterizações

A análise por espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDS) foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura com fonte de elétrons por emissão de campo FEG (Field Emission Gun), QUANTA FEI 250.

Experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido de <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P foram conduzidos utilizando um espectrômetro Avance em um campo magnético de 9,4 T. Os espectros de <sup>13</sup>C foram medidos sob rotação sob velocidade de rotação 10 kHz, usando um tempo de contato de 2,0 ms e atraso de relaxamento de 2 s. Todos os espectros foram adquiridos com o desacoplamento de prótons TPPM (modulado por fase de pulso de dois pulsos) durante a aquisição de dados



aplicando pulsos de desacoplamento. Os experimentos de  $^1\text{H}$  foram adquiridos sob fiação a 14 kHz, utilizando-se uma sequência spin eco com spinning sincronizado e um trem de saturação de 56. Os desvios químicos são relatados em relação ao padrão de referência TMS. O espectro de  $^{31}\text{P}$  foi medido com um único pulso de  $\pi/2^\circ$  atraso de 20x, sob spinning a 12kHz. Os desvios químicos são relatados em relação ao padrão de referência do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 85%.

As alterações na cristalinidade após a modificação da celulose foram avaliadas por difração de Raios-X (DRX) utilizando um aparelho Shimadzu, modelo D600-XR A, com  $2\theta$  no intervalo de 5-75°. A velocidade de varredura foi de  $8,33 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , utilizando a fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda de 154 pm.

A análise térmica da celulose modificada foi realizada utilizando um instrumento Q600 V20.9 Build TA, sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  e com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ \text{ min}^{-1}$ , por meio das curvas termogravimétricas (TG), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A concentração do corante RhB foi obtida em um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV/Vis), modelo Cary 300 Varian,  $\lambda = 554 \text{ nm}$ .

#### **4.4 Medidas de pH**

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro Tecnal TEC-5, utilizando um eletrodo combinado de vidro. A calibração do instrumento foi realizada empregando-se soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

#### **4.5 Medidas de absorbância**

As medidas de absorbância de soluções do corante rodamina B foram realizadas em um espectrofotômetro ultravioleta-visível, modelo Cary 300 Varian, no comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{max}}$ ) = 554 nm.

#### **4.6 Adsorção**

##### **4.6.1 Efeito do pH**

Antes de realizar os testes de adsorção, foram feitas varreduras para se observar os espectros de absorção no UV-Visível das soluções da RhB em

diferentes valores de pH. Este procedimento foi realizado com o objetivo de verificar se ocorreram alterações no comprimento de onda de absorção máxima das soluções. Em seguida, iniciou-se o estudo do efeito do pH sobre o processo de adsorção da RhB na celulose fosfatada. Para isto, os experimentos de adsorção foram realizados em batelada com soluções do corante RhB 1000 mg L<sup>-1</sup> com pH no intervalo de 3,0 a 12,0. O pH das soluções de RhB foi ajustado com soluções de HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Os testes de adsorção foram conduzidos em erlenmeyers de 125 mL contendo 20,0 mg do adsorvente (C ou CP) e 20,0 mL da solução do corante. Posteriormente, os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora sob agitação de 140 rpm por 24 h e a uma temperatura de 298 K. Em seguida, as suspensões foram centrifugadas e as concentrações do sobrenadante foram determinadas no espectrofotômetro modelo Cary 300 Varian, por meio de uma curva de calibração construída no comprimento de onda  $\lambda = 554$  nm. A quantidade adsorvida  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>), em cada pH, foi calculada utilizando a Equação 1

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

em que  $C_i$  é concentração inicial do corante (mg L<sup>-1</sup>),  $C_f$  é a concentração final do corante (mg L<sup>-1</sup>),  $m$  é massa do adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução do corante (L). Os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata.

#### **4.6.2 Efeito do tempo de contato**

O estudo cinético da remoção do corante RhB foi realizado pelo processo de batelada, com as soluções do corante ajustadas para o pH ótimo de adsorção. Para isto, 20,0 mg da CP foram colocados em contato com 20,0 mL de soluções do corante RhB na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Os sistemas foram mantidos em agitação (140 rpm) na temperatura de 298 K com tempos de contato variando de 0 a 240 min. Ao final de cada tempo de contato, efetuou-se a centrifugação das suspensões e foram retiradas alíquotas da solução sobrenadante e a quantidade de corante remanescente foi determinada por medidas de absorbância. A capacidade de adsorção em cada tempo investigado foi calculada utilizando a Equação 1. Posteriormente, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira-ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-

segunda-ordem (HO; MCKAY, 1999) e Elovich (AHARONI; TOMPKINS, 1970) para verificar a cinética do processo de adsorção. Os experimentos do estudo cinético foram realizados em triplicata.

#### **4.6.3 Efeito da concentração inicial do corante e temperatura**

Para estudar a influência da concentração inicial do corante RhB no processo de adsorção, 20,0 mg da celulose fosfatada foram colocadas em contato com 20,0 mL da solução do corante em uma série de erlenmeyers de 125 mL. As soluções de RhB possuíam valores de concentração que variavam de 0 a 1000 mg L<sup>-1</sup>, e todas ajustadas ao pH ótimo de adsorção. Em seguida, os sistemas foram mantidos sob agitação de 140 rpm em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 K). Após o tempo ótimo de adsorção, as suspensões foram centrifugadas e foram retiradas alíquotas da solução sobrenadante e a quantidade de corante remanescente foi determinada por medidas de absorvância. Em seguida, a capacidade de adsorção,  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>), para cada concentração, foi calculada utilizando a Equação 1. Por fim, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Temkin (TEMKIN & PYZHEV, 1940) (utilizando equações não linearizadas) para explicar o mecanismo do processo de adsorção do corante RhB na CP.

#### **4.6.4 Efeito de íons**

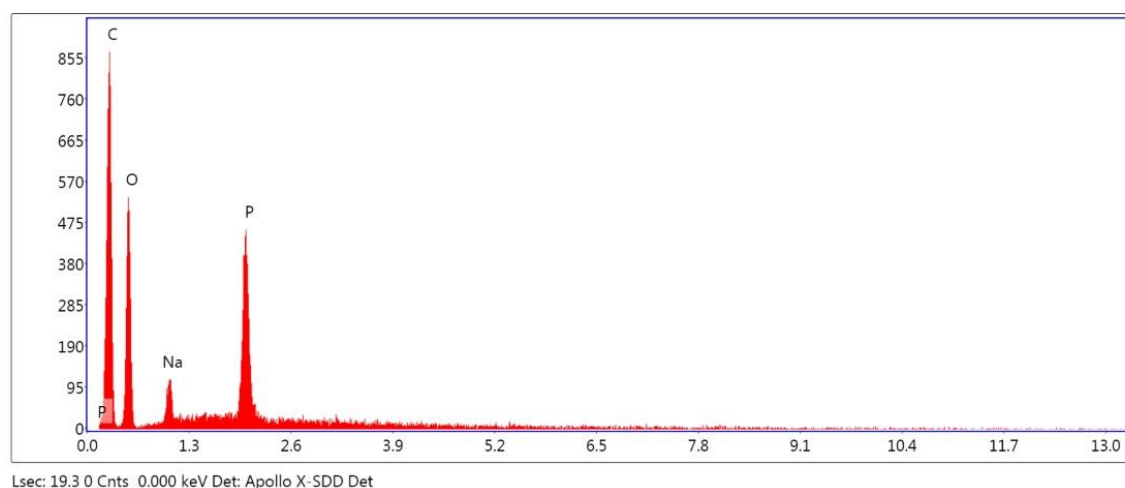
Os experimentos de força iônica foram realizados para estudar a influência de íons em solução no processo de adsorção da RhB na superfície da CP. Para isto, 5,0 mL de solução de NaCl (com concentrações variando de 0,0 a 1,0 mol L<sup>-1</sup>) foram adicionados a 20 mL de solução do corante 1000 mg L<sup>-1</sup>. Em seguida, as soluções de corante, contendo íons, foram ajustadas ao pH ótimo de adsorção. Posteriormente, 20,0 mL de cada solução foram colocados em contato com 20,0 mg da CP a 298 K e sob agitação de 140 rpm. Após o tempo ótimo de adsorção, as suspensões foram centrifugadas e foram retiradas alíquotas da solução sobrenadante e a quantidade de corante remanescente foi determinada por medidas de absorvância. Por fim, a capacidade de adsorção,  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>), foi calculada usando a Equação 1.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterizações

A quantidade de fósforo incorporada à celulose, após a reação de fosfatação, foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDS), como mostra a Figura 3 e a Tabela 1. A análise de EDS confirma a presença do fósforo ( $7,30 \pm 0,51\%$ ) e do sódio ( $2,07 \pm 0,34\%$ ). Além disso, observa-se que ocorreu um decréscimo de 13,00% na quantidade de carbono na CP em relação à C, bem como um aumento de 3,63% na quantidade de oxigênio na celulose modificada em relação à celulose pura. Este aumento na quantidade de oxigênio é decorrente da presença dos grupos fosfatos na superfície da CP, visto que, após a reação de fosfatação, as hidroxilas da celulose são substituídas pelos grupos fosfatos, e estes possuem átomos de oxigênio em suas estruturas. Com a adição destes grupos, percentualmente deve haver a diminuição na quantidade de carbono, pois só há carbono na celulose, já para o oxigênio existe em ambos (celulose e grupos fosfatos) implicando em variação em sua quantidade percentual (BEZERRA et al., 2016; DAUD et al., 2011). Estes resultados indicam que os grupos fosfatos foram efetivamente incorporados na superfície da C.

**Figura 3 - Espectro de EDS da CP.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

**Tabela 1 - Análise de EDS para a C e CP.**

Elemento químico	C		CP	
	Quantidade %	Quantidade %	Acréscimo %	Decréscimo %
C	67,20 ± 0,66	54,20 ± 1,08	-	13,00
O	32,80 ± 0,67	36,43 ± 0,37	3,63	-
Na	-	2,07 ± 0,34	2,07	-
P	-	7,30 ± 0,51	7,30	-
Total	100	100	-	-

**Fonte: Elaborado pelo autor**

A Figura 4i mostra a estrutura da C e seu espectro de RMN  $^1\text{H}$  no estado sólido, podendo ser observado o deslocamento químico ( $\delta$ ) de cada próton presente na estrutura da C. Os prótons H6a e H6b do grupo metileno, presentes no carbono 6 (C6), aparecem em 1,39 ppm e 1,34 ppm, respectivamente. Essa divisão ocorre devido ao acoplamento spin-spin entre os dois prótons vicinais do C6. Os outros Deslocamentos Químicos são H1 (4,69 ppm), H2 (0,15 ppm) e H3,4,5 (0,91 ppm) (BEZERRA, et al., 2017).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  no estado sólido da CP (Figura 4ii) mostra as alterações na estrutura da celulose após a incorporação do grupo fosfato. O sinal H1 se move de 4,67 ppm para 3,76 ppm (374,85 Hz) e 3,67 ppm (367,25 Hz), devido ao processo de despolimerização da porção amorfa (BEZERRA, et al., 2017). O sinal de H1 se divide aparece como um dubleto devido ao acoplamento spin-spin do H1 com H2, sendo confirmado pela constante de acoplamento  $^3J = 7,60$  Hz (WEBER et al., 2015). Além disso, observa-se uma diminuição da intensidade dos sinais em 0,15 ppm (H2), 0,91 ppm (H3,4,5). Além disso, os prótons (H6a e H6b) do grupo metileno presentes no carbono 6 (C6) aparecem nos mesma região e com intensidade semelhante da celulose pura (1,39 ppm e 1,34 ppm, que corresponde a H6a e H6b, respectivamente). Por fim, observou-se que após a incorporação dos grupos fosfatos na estrutura da celulose ocorreu o aparecimento de um sinal em 2,14 ppm referente ao próton H7 presente no fosfato incorporado na superfície da celulose (WEBER et al., 2015).

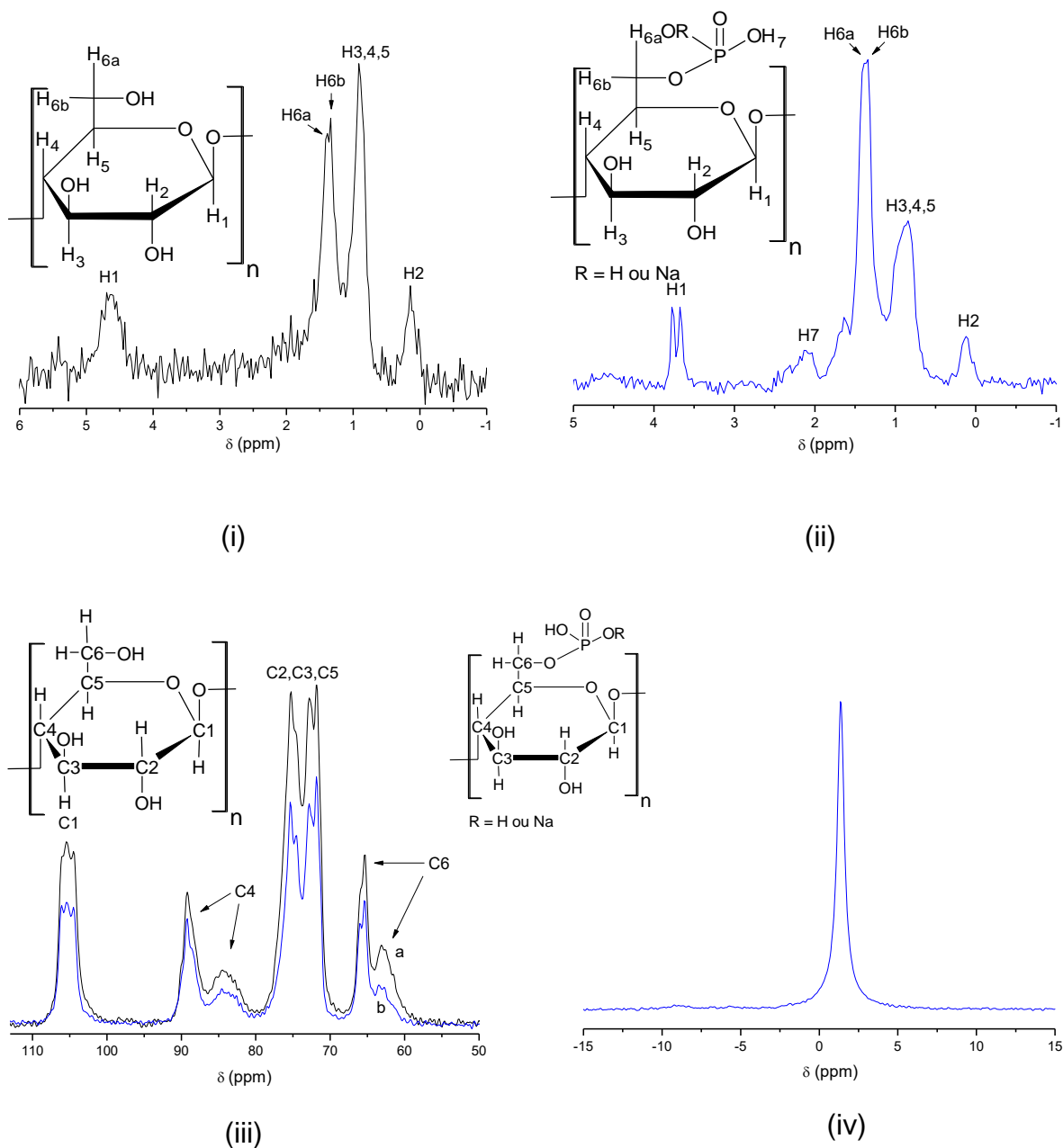
A Figura 4iii(a) mostra o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido da celulose pura. Neste espectro, o carbono que exibe o maior deslocamento químico é o C1

(carbono 1), em 105 ppm, porque está ligado a dois átomos de oxigênio. Os sinais observados em 89 ppm e 84 ppm são atribuídos a C4, o qual é conectado a apenas um átomo de oxigênio, que é responsável pela ligação 1,4- $\beta$ -glicosídica. O sinal em 89 ppm indica a região de maior cristalinidade e o sinal em 83 ppm representa um carbono menos cristalino ou amorfo. Os sinais observados em 75 ppm, 72 ppm e 71 ppm são atribuídos, respectivamente, a C2, C3 e C5, os quais possuem ambientes químicos equivalentes, ou seja, são todos carbonos secundários ligados aos grupos CH. Os sinais observados em 65 ppm e 63 ppm são atribuídos ao C6, sendo este o que apresenta o menor deslocamento químico em virtude de ser um carbono primário ligado a uma hidroxila e o único carbono ligado a dois átomos de hidrogênio (CH<sub>2</sub>) presente na celulose. O sinal que aparece em 65 ppm está relacionado a região de maior cristalinidade e o sinal em 63 ppm está relacionado às regiões de menor cristalinidade (BEZERRA, et al., 2017).

O espectro de RMN <sup>13</sup>C no estado sólido da celulose fosfatada está apresentado na Figura 4iii(b). De acordo com este espectro, observa-se que os mesmos sinais que apareceram na celulose pura, referentes aos carbonos C1 (105 ppm), C4 (89 ppm e 84 ppm), C2,C3,C5 (75 ppm, 72 ppm e 71 ppm, respectivamente) e C6 (65 ppm e 63 ppm), também apareceram na celulose fosfatada, no entanto, com intensidade menor. A diminuição da intensidade dos sinais no RMN <sup>13</sup>C ocorre devido a diminuição da cristalinidade na celulose após a incorporação dos grupos fosfatos. A incorporação de grupos funcionais, carregados negativamente, na estrutura da celulose pode romper ou rearranjar sua cristalinidade, bem como resultar em mudanças nas regiões amorfas e cristalinas. Dessa forma, os grupos fosfatos incorporados são grupos eletronegativos, assim como o grupo hidroxila ligado ao carbono 6 (C6) da celulose, não alterando, portanto, os sinais referentes à celulose (KOKOL et al., 2015).

A Figura 4iv mostra o espectro de RMN <sup>31</sup>P no estado sólido da celulose fosfatada. De acordo com este espectro, pode-se observar a presença de um sinal com deslocamento químico em 1,36 ppm. Este sinal confirma que foram incorporados grupos monofosfatos na superfície da celulose, os quais apresentam um único ambiente químico (SILVA et al., 2018; WANROSLI; GHAZALI, 2011).

Figura 4- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da C (i) e da CP (ii). Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  da C (iii (a)) e da CP (iii (b)). Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  da CP (iv).



Fonte: Elaborado pelo autor

As mudanças estruturais que ocorreram na celulose, após a reação de fosfatação, foram avaliadas utilizando a técnica de difração de Raios-X, e os difratogramas estão mostrados na Figura 5i. No difratograma da C (Figura 5i(a)) foram detectados três picos em  $15,60^\circ$ ,  $22,90^\circ$  e  $34,88^\circ$ , os quais são atribuídos

aos planos cristalográficos (101), (002) e (040), respectivamente. Estes picos são características da celulose microcristalina (BEZERRA et al., 2016; BEZERRA et al., 2014), e correspondem às distâncias interplanares 5,64, 3,96 e 2,59 Å, respectivamente (BEZERRA et al., 2014). O difratograma da CP (Figura 5i(b)) apresentou os mesmos planos cristalográficos da celulose pura, o que indica que a CP preservou as características estruturais da C (KOKOL et al., 2015). Observa-se ainda que, após a reação de fosfatação, houve um decréscimo na intensidade dos planos cristalográficos (101) e (002) da CP, sugerindo que a incorporação dos grupos fosfatos ocorre, predominantemente, nos domínios ordenados da C, ou seja, na sua região cristalina (LUVENA; EZOVITONA, 2014; KOKOL et al., 2015). A incorporação dos grupos monofosfatos na superfície da C promove um decréscimo no número de ligações inter e intra-moleculares de hidrogênio, o que reduz a cristalinidade da CP em relação à C (BEZERRA et al., 2016; DAUD; KASSIM; SEENI, 2011; BEZERRA et al., 2014). Esta redução na cristalinidade, comprovada pelos difratogramas da Figura 5i, confirmam os resultados de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a C e CP apresentados.

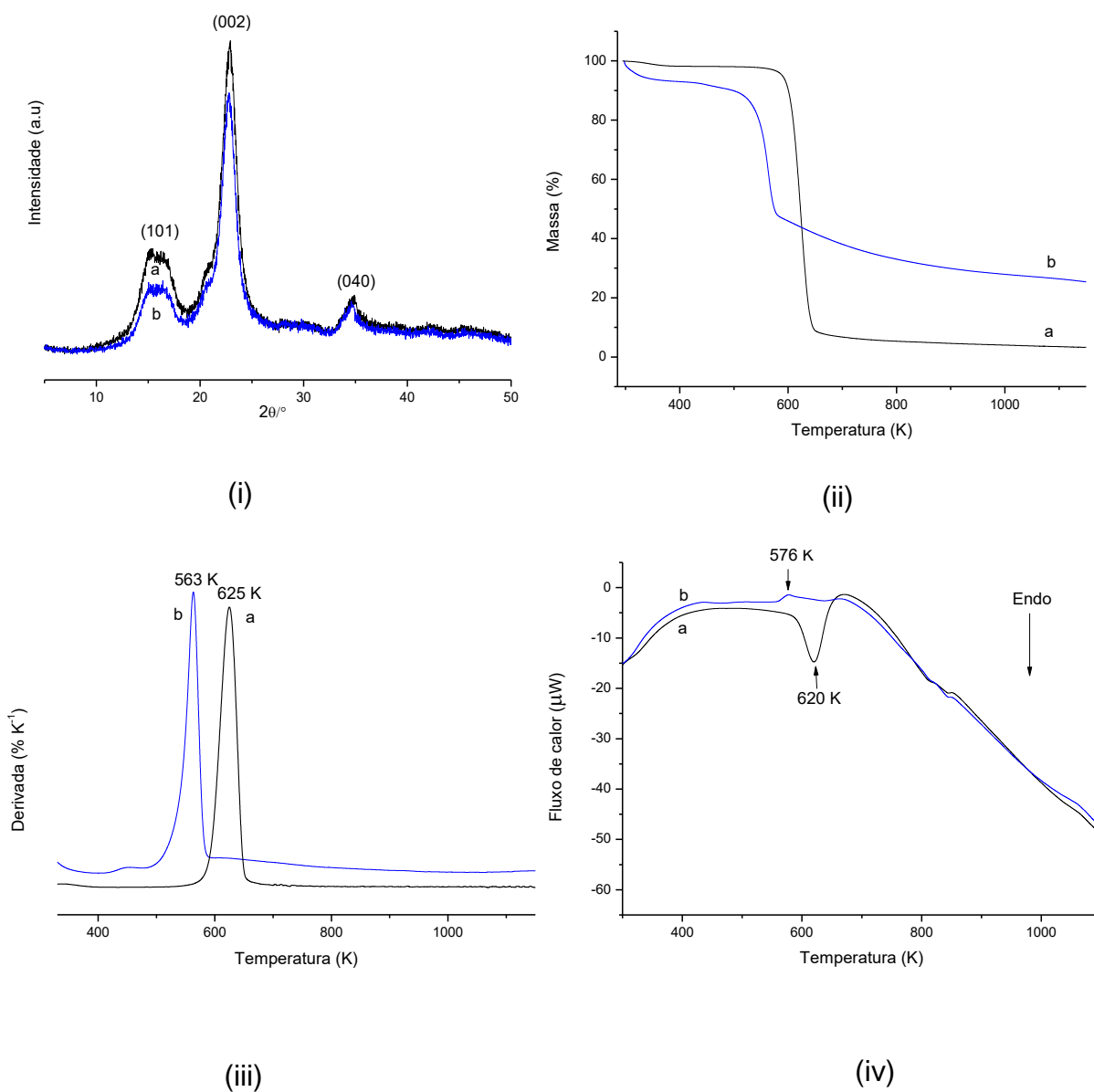
Para se quantificar a redução da cristalinidade da celulose, após sua modificação química, determinou-se o índice de cristalinidade (IC), o qual foi calculado utilizando a Equação 2 (SEGAL et al., 1959)

$$\text{IC} = [(I_{002} - I_{am})/I_{002}] \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

em que  $I_{002}$  é a intensidade máxima de refração do plano (002) ( $22^\circ < 2\theta < 23^\circ$ ) e  $I_{am}$  é a intensidade da difração amorfa ( $18^\circ < 2\theta < 19^\circ$ ). Diante disso, a C apresentou um IC de 83,7%. Após a reação de fosfatação, a CP apresentou IC de 81,9%. Esta redução no IC confirmam os resultados apresentados. Portanto, a incorporação dos grupos fosfato na superfície da celulose provocou alterações nas ligações inter e intramoleculares de hidrogênio, reduzindo, dessa forma, a sua cristalinidade.



**Figura 5- Difractogramas de Raios-X da C (i(a)) e da CP (i(b)). Curvas TG da C (ii(a)) e da CP (ii(b)). Curvas DTG da C (iii(a)) e da CP (iii(b)). Curvas DSC da C (iv(a)) e da CP (iv(b)).**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

A avaliação da estabilidade térmica da celulose pura e após incorporação de grupos fosfatos foi realizada por meios das curvas de TG/DTG/DSC. Analisando a curva TG da celulose (Figura 5ii(a)), observa-se dois estágios de perda de massa

durante a decomposição da celulose. O primeiro estágio ocorre no intervalo de 312-385 K, com uma perda de massa de 1,52%, o qual está relacionado com água fisicamente adsorvida na superfície da celulose. O segundo estágio ocorre no intervalo de 556-660 K, com uma perda de massa de 89,82%, e temperatura máxima de decomposição de 625 K (Figura 5iii(a)). Este estágio está relacionado à decomposição da celulose (SILVA et al., 2015; BEZERRA et al., 2014; SILVA FILHO et al., 2010). A curva TG da CP (Figura 5ii(b)) apresenta, também, dois estágios de perda de massa. No primeiro estágio ocorre a perda de massa de 6,63%, correspondente às moléculas de água adsorvidas na superfície da CP, no intervalo de temperatura de 295-352 K. Para o segundo estágio, tem-se uma perda de massa de 42,30%, no intervalo de temperatura de 482-582 K, com temperatura máxima de decomposição de 563 K (Figura 5iii(b)), e que está relacionada a decomposição da celulose fosfatada (BEZERRA et al., 2016).

Levando em consideração os principais eventos térmicos para os materiais C e CP, observam-se alterações significativas na estabilidade térmica em virtude da incorporação dos grupos fosfatos na superfície da celulose. Na primeira etapa de decomposição dos biopolímeros, pode ser observado que a CP apresentou uma maior perda de massa do que a C, ou seja, ocorreu uma maior liberação de moléculas de água. Esta maior perda de massa está relacionada com o aumento do caráter higroscópico da celulose após a fosfatação (SUFLET; CHITANU; POPA, 2006). As moléculas de água são mantidas ligadas sobre a superfície da C por meio dos grupos hidroxila da mesma. No entanto, após a fosfatação, os grupos hidroxila foram substituídos por grupos fosfato, e estes são capazes de se ligarem a mais moléculas de água através da formação de novas ligações de hidrogênio, aumentando, dessa forma, a quantidade de água ligada à superfície da celulose fosfatada (WANROSLI; GHAZALI, 2011).

Na segunda etapa da decomposição, observa-se que a temperatura de decomposição é mais elevada para a C do que para a CP. Isto indica que há uma redução na estabilidade térmica da celulose após a incorporação de grupos fosfatos em sua superfície. Esta diminuição na estabilidade térmica ocorre devido à quebra das ligações de hidrogênio que proporciona uma estabilidade maior ao biopolímero (DAUD; KASSIM; SEENI, 2011; WANROSLI; GHAZALI, 2011). A maior

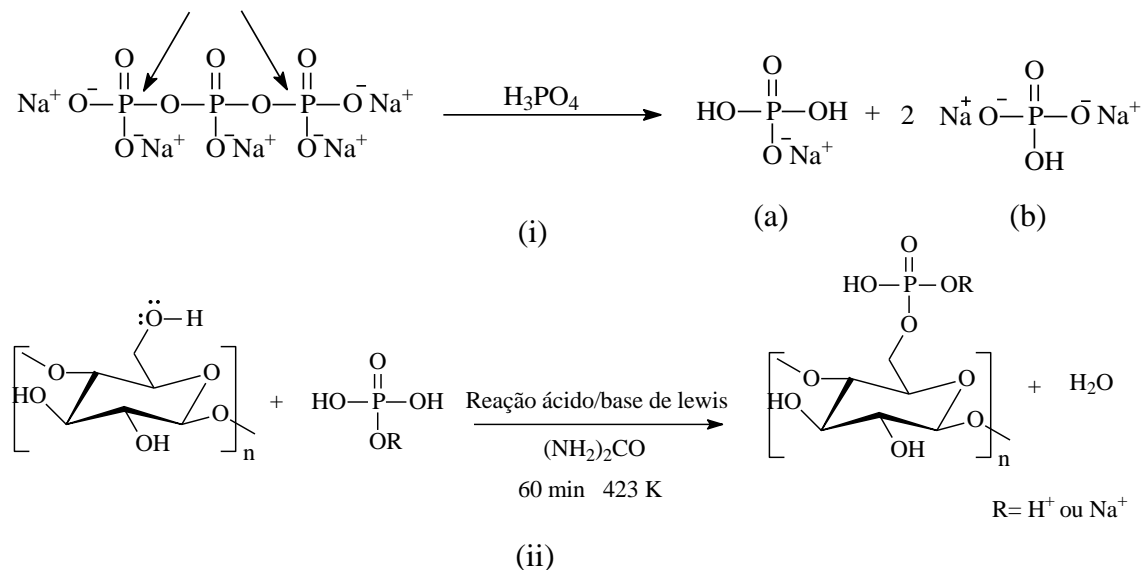
estabilidade térmica da celulose pura em relação a celulose fosfatada pode ser melhor evidenciada nas curvas DTG, mostradas na Figura 5iii.

Uma alteração relevante observada nas curvas TG dos biopolímeros foi a quantidade de resíduo final gerado. Na temperatura de 1150 K, a C apresentou um resíduo final de 3,34%, enquanto a CP, nesta mesma temperatura, gerou um resíduo final de 26,12%. Este comportamento pode estar relacionado à possibilidade de que, durante a decomposição da CP, ocorrem a formação de derivados fosfatados, os quais inibem a decomposição do produto final (SUFLET; CHITANU; POPA, 2006; BEZERRA et al., 2016; DAUD; KASSIM; SEENI, 2011).

A análise de DSC (Figura 5iv) pode confirmar as mudanças nas propriedades físicas e químicas da celulose após a reação de fosfatação. Na curva de DSC da C (Figura 5iv(a)), pode ser observado um pico endotérmico na temperatura de 620 K, sendo este pico, referente ao principal evento da TG/DTG, da C, mencionado anteriormente, ou seja, associado à decomposição térmica da celulose. Analisando a curva de DSC da CP (Figura 5iv(b)), observa-se um pico exotérmico na temperatura de 576 K, o qual corresponde à decomposição da celulose fosfatada (WANROSLI; GHAZALI, 2011).

De acordo com os resultados das caracterizações do material CP, foi elaborada uma proposta de reação da incorporação de grupos fosfatos na C (Figura 6). Na primeira etapa de modificação, ocorre a hidrólise do tripolifosfato de sódio (STPP), processo que é fortemente catalisado em meio ácido e em altas temperaturas (LIM; SEIB, 1993), e como produto da hidrólise podem ocorrer a formação de grupos monofosfatados (Figura 6i). Posteriormente, o biopolímero C reage com o grupo monofosfatado (a), o qual possui hidroxilas disponíveis, por uma reação de ácido/base de Lewis. O sistema reacional está ativado na presença da ureia fundida, favorecendo, dessa forma, a formação da CP (Figura 6ii) (LUVENA; EZOVITONA, 2014; KOKOL et al., 2015; OSHIMA et al., 2011). O rendimento na produção da CP foi de 91,7 %.

**Figura 6- Esquema proposto para a hidrólise do STPP em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (i). Esquema proposto para a reação da celulose com o grupo monofosfatado (a) em ureia fundida (ii).**



Fonte: Elaborado pelo autor

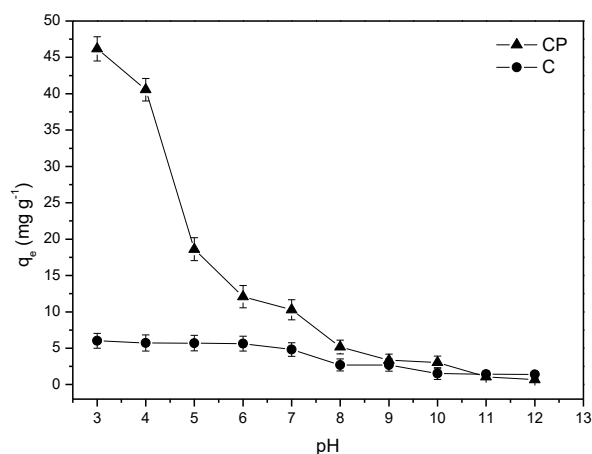
## 5.2 Adsorção

### 5.2.1 Efeito do pH

Os espectros de absorção no UV-Visível das soluções da RhB, em diferentes valores de pH, mostraram que ocorreram alterações espectrais no comprimento de onda de absorção máxima das soluções com valores de pH abaixo de 3,0. Portanto, para avaliar o efeito do pH no processo de adsorção da RhB foram utilizadas soluções do corante 1000 mg L<sup>-1</sup> na faixa de pH 3,0 a 12,0.

O estudo do efeito do pH no processo de adsorção do corante RhB (Figura 7) mostrou que a CP possui maior capacidade de adsorção em pH 3,0 (46,25 mg g<sup>-1</sup>) e a medida que o pH aumenta essa capacidade de adsorção diminui. Este mesmo comportamento foi observado para a C, apresentando maior capacidade de adsorção em pH 3,0 (5,39 mg g<sup>-1</sup>), porém com valor muito inferior em relação à CP.

**Figura 7- Efeito do pH no processo de adsorção da RhB em CP.**



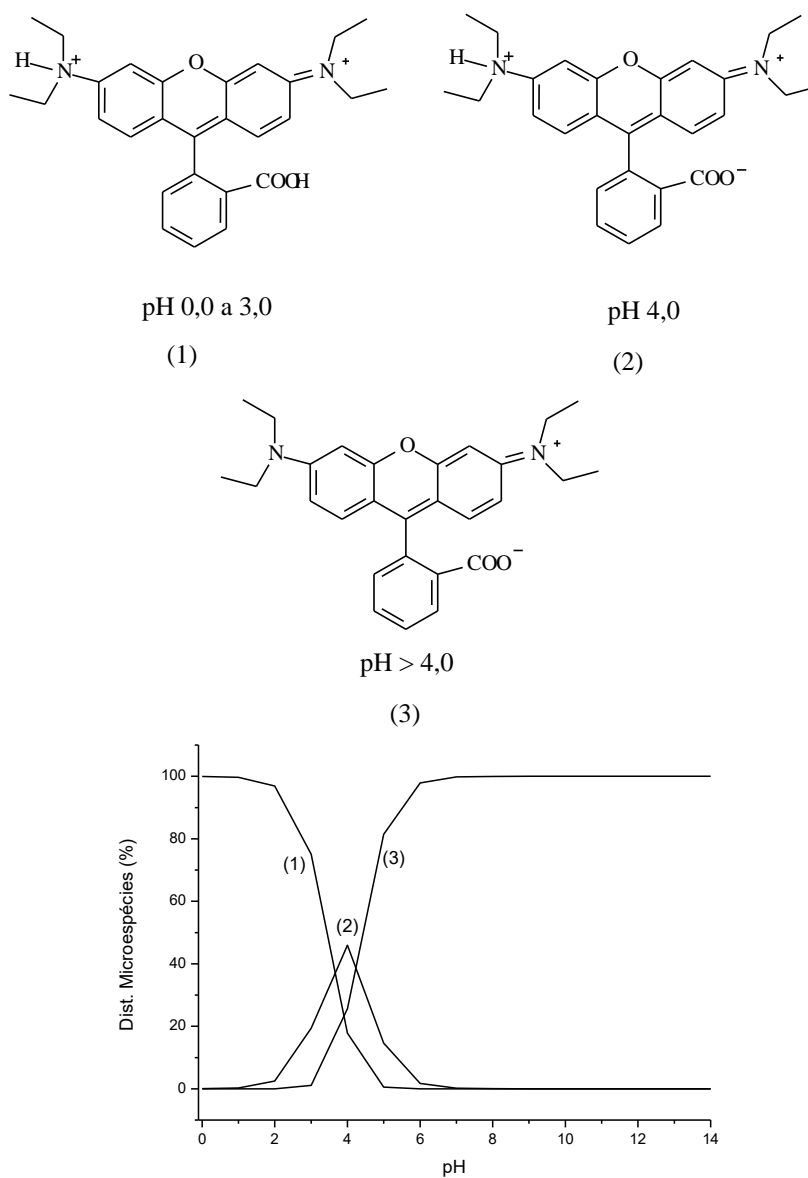
**Fonte: Elaborado pelo autor**

Para entender o mecanismo de adsorção da RhB na CP foram verificadas as possíveis interações entre o adsorvente e o adsorvato. Os principais fatores que influenciam nesta interação são o grau com que o corante está dissociado em solução e a carga elétrica da superfície do adsorvente (SILVA et al., 2013; SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2018). Diante disso, foram obtidas as estruturas das microespécies predominantes da RhB (Figura 8) e da CP (Figura 9) (distribuição das microespécies obtidas utilizando o software MarvinSketch 15.4.13) nos diferentes valores de pH estudado.

A Figura 10i mostra a proposta do mecanismo de adsorção da RhB na CP em pH 3,0 (pH ótimo de adsorção), em que a superfície do adsorvente apresenta carga elétrica predominantemente negativa ao passo que o corante se apresenta carregado positivamente devido à protonação de átomos de nitrogênio. Desta forma, ocorrem atrações eletrostáticas entre o corante e a superfície. Além dessa interação, a adsorção ainda é favorecida em virtude das ligações de hidrogênio entre o adsorvente e o adsorvato. Por outro lado, o mecanismo de adsorção da RhB na CP em pH 4,0, demonstrado na Figura 10ii, mostra que ainda ocorrem atrações eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre o corante e a superfície, porém ocorrem também repulsões eletrostática entre o grupo fosfato da CP e o grupo carboxilato da RhB. Esta interação desfavorável é decorrente da mudança da estrutura predominante do corante em pH 4,0. Portanto, a medida que o valor

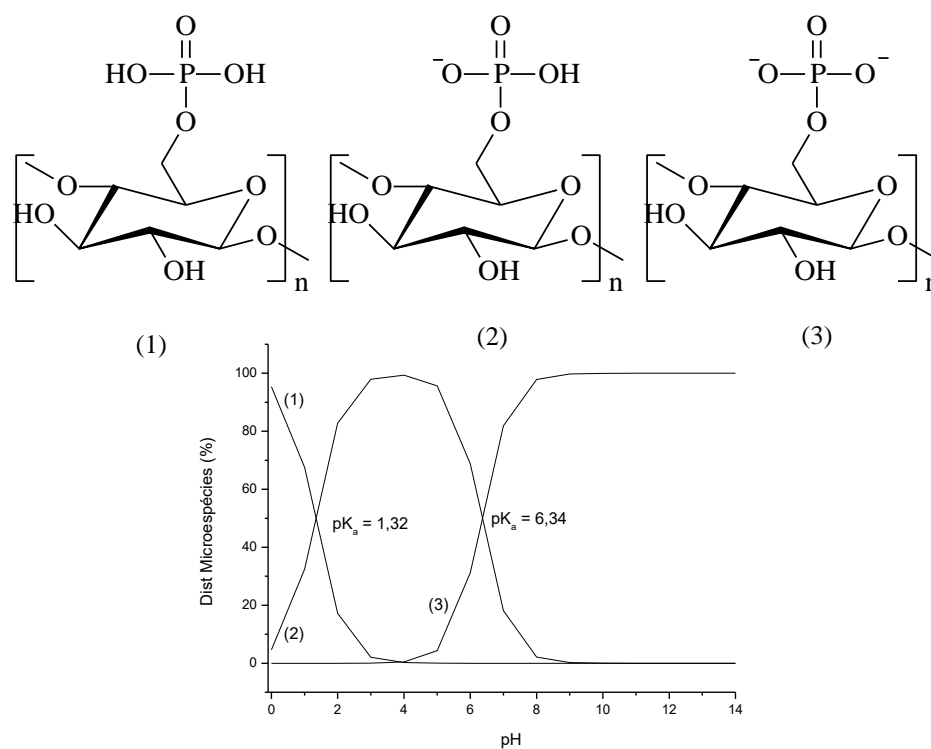
de pH aumenta a repulsão eletrostática adsorvente/adsorvato também aumenta, e este fato justifica a redução da capacidade de adsorção quando o meio se torna mais alcalino.

**Figura 8 - Distribuição das microespécies predominantes da RhB em diferentes valores de pH utilizando o software MarvinSketch 15.4.13.**



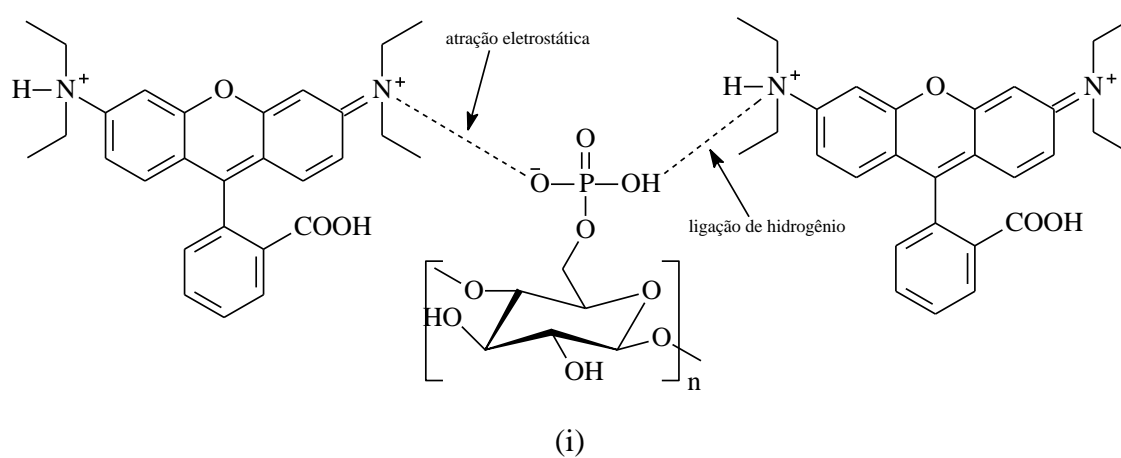
**Fonte: Elaborado pelo autor**

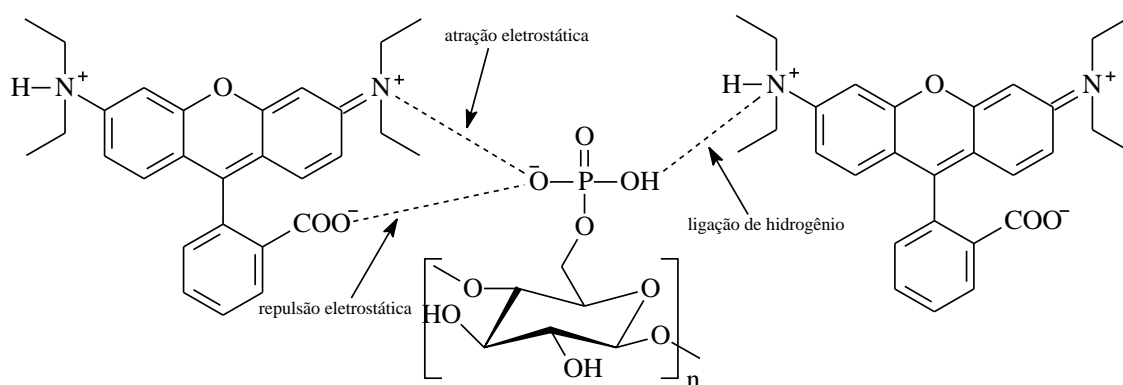
**Figura 9 - Distribuição das microespécies da CP em diferentes valores de pH utilizando o software MarvinSketch 15.4.13.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

**Figura 10 - Proposta do mecanismo de adsorção da RhB na CP em pH 3,0 (i) e em pH 4,0 (ii).**





(ii)

**Fonte: Elaborado pelo autor**

### 5.2.2 Efeito do tempo

O estudo do efeito do tempo de contato entre a RhB e a CP (Figura 11) mostrou que após 65 min o equilíbrio de adsorção foi alcançado, isto é, a quantidade de corante adsorvida permaneceu constante ( $q_t = 46,91 \text{ mg g}^{-1}$ ). Este tempo ótimo de contato é o tempo necessário para que todos os sítios ativos e disponíveis da celulose fosfatada possam interagir com as moléculas do corante. Dessa forma, ao passo que os sítios de adsorção vão sendo ocupados as moléculas da RhB começam a se repelirem na superfície do material, e conseqüentemente, ocorre diminuição da velocidade de adsorção (BEZERRA et al., 2016).

Os dados experimentais do estudo da influência do tempo no processo de adsorção da RhB na CP foram ajustados aos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira-ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda-ordem (HO; MCKAY, 1999) e Elovich (AHARONI; TOMPKINS, 1970). Este procedimento foi realizado com o objetivo de investigar o mecanismo que determina o processo de adsorção.

Para realizar o ajuste não-linear da isoterma de tempo para o modelo de pseudo-primeira-ordem (elaborado por Lagergren) usou-se a Equação 3

$$q_t = q_{e,cal} [1 - \exp(-k_1 t)] \quad \text{Eq. 3}$$



em que  $q_{e(\text{exp ou cal})}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo  $t$  (min) e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem (LAGERGREN, 1898).

O ajuste não-linear dos dados experimentais para o modelo de pseudo-segunda-ordem (elaborado por Ho e Mckay) foi realizado utilizando a Equação 4 e a velocidade inicial de adsorção,  $h$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), quando  $t = 0$  pode ser obtida pela Equação 5

$$q_t = \frac{k_2 q_{e,\text{cal}}^2 t}{1 + q_{e,\text{cal}} k_2 t} \quad \text{Eq. 4}$$

$$h = K_2 q_{e,\text{cal}}^2 \quad \text{Eq. 5}$$

em que  $k_2$  é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda-ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) (HO; MCKAY, 1999).

Os dados experimentais também foram ajustados de forma não-linear ao modelo de Elovich utilizando a Equação 6

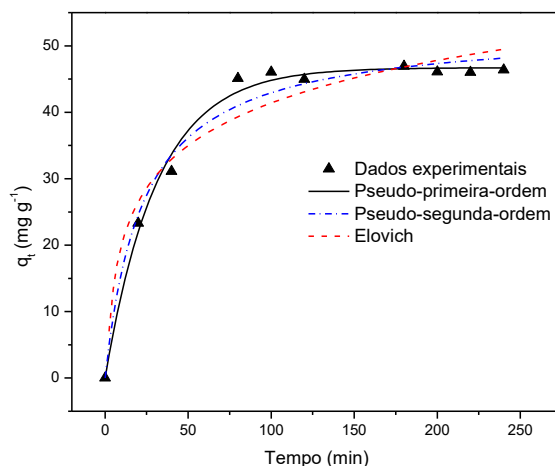
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t) \quad \text{Eq. 6}$$

em que  $\beta$  é a constante de adsorção relacionada com o grau de cobertura da superfície do adsorvente e a energia de ativação do processo de quimissorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ),  $\alpha$  é constante de velocidade inicial de adsorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $q_t$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min) (AHARONI; TOMPKINS, 1970).

De acordo com os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), observa-se que o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem descreve o comportamento cinético de adsorção da RhB na CP, pois apresenta maior valor de coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,9919$ ) quando comparado aos outros dois modelos. Além disso, o valor da capacidade de adsorção experimental ( $q_{e,\text{exp}} = 46,91 \text{ mg g}^{-1}$ ) foi praticamente igual ao valor da capacidade de adsorção prevista por este modelo cinético ( $q_{e,\text{cal}} = 46,71 \text{ mg g}^{-1}$ ). Desta forma, a cinética de adsorção da RhB na CP

é melhor descrito pelo modelo de pseudo-primeira-ordem, o qual indica que a etapa determinante da adsorção precede a difusão superficial (SANTOS et al., 2018).

**Figura 11 - Efeito do tempo de contato no processo de adsorção da RhB na CP.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

Os parâmetros obtidos após os ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de adsorção estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Parâmetros do estudo cinético de adsorção do corante RhB na CP.**

Modelo de Pseudo-primeira-ordem				
$Q_{e(\text{exp})}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_{e(\text{cal})}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	
46,91	0,032	46,71	0,9919	
Modelo de Pseudo-segunda-ordem				
$Q_{e(\text{exp})}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$Q_{e(\text{cal})}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$h$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
46,91	0,0008	52,74	0,9777	2,225
Modelo de Elovich				
	$\alpha$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$\beta$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	$R^2$	
	8,1459	0,10821	0,9518	

**Fonte: Elaborado pelo autor**

### 5.2.3 Efeito da concentração inicial do corante e temperatura

As isotermas experimentais de adsorção da RhB na CP nas temperaturas de 298, 308 e 318 K estão apresentadas na Figura 12 (i), (ii) e (iii), respectivamente. As isotermas mostram a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do adsorvente em função da concentração do corante nas condições de equilíbrio (SILVA et al., 2013; SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2018). Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Temkin (TEMKIN & PYZHEV, 1940) para as três temperaturas estudadas. Todos os ajustes foram realizados utilizando as equações nas suas formas não-linearizadas.

Para ajustar as isotermas experimentais ao modelo de Langmuir, utilizou-se a Equação 7

$$q_e = \frac{K_L q_{m\acute{a}x} C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 7}$$

em que  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração do corante nas condições de equilíbrio,  $q_{m\acute{a}x}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade máxima de adsorção teórica no equilíbrio e  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é constante de Langmuir (LANGMUIR, 1918). O modelo de Langmuir também permite determinar um parâmetro denominado fator de separação adimensional ( $R_L$ ), definido pela Equação 8.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 8}$$

De acordo com o modelo, este parâmetro pode ser utilizado para avaliar a forma da isoterma e a espontaneidade do processo de adsorção. Para valores de  $R_L > 1$  (processo de adsorção não favorável),  $R_L = 1$  (processo de adsorção linear) e  $0 < R_L < 1$  (processo de adsorção favorável) e  $R_L = 0$  (processo de adsorção irreversível) (LANGMUIR, 1918).

Os dados experimentais foram ajustados ao modelo Freundlich utilizando a Equação 9

$$q_e = K_f C_e^{(1/n_f)} \quad \text{Eq. 9}$$

em que  $q_e$  e  $C_e$  são os mesmos parâmetros da Eq. de Langmuir,  $K_f$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a capacidade de adsorção e  $n_f$  é uma outra constante

relacionada com a intensidade de adsorção e a espontaneidade da adsorção (FREUNDLICH, 1906).

Os dados experimentais também foram ajustados ao modelo de isoterma de Temkin usando a Equação 10

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad \text{Eq. 10}$$

em que  $q_e$  e  $C_e$  são os mesmos parâmetros da Equação de Langmuir,  $T$  (K) é a temperatura absoluta,  $R$  ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) é a constante dos gases,  $A_T$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $b_T$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) são a constante da isoterma de Temkin e a constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção, respectivamente (TEMKIN & PYZHEV, 1940).

Na Tabela 3 encontram-se os valores dos parâmetros obtidos após os ajustes dos dados experimentais aos modelos de isotermas para o processo de adsorção do corante RhB em CP. De acordo com os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os três modelos, observa-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir para as temperaturas de 298, 308 e 318 K, pois apresentaram valores de  $R^2$  0,9801, 0,9801 e 0,9659, respectivamente.

Os parâmetros  $R_L$  de Langmuir para as temperaturas de 298, 308 e 318 K apresentaram valores de 0,4425, 0,4480 e 0,7438, respectivamente, indicando, dessa forma, que o processo de adsorção é favorável visto que  $0 < R_L < 1$ .

O modelo de Langmuir propõe que a adsorção da RhB em CP ocorreu em monocamada na superfície contendo um número fixo de sítios de adsorção, sendo que a capacidade máxima de adsorção da RhB em CP foi de  $46,91 \text{ mg g}^{-1}$ , em 298 K, enquanto C apresentou apenas  $5,39 \text{ mg g}^{-1}$  também em 298 K.

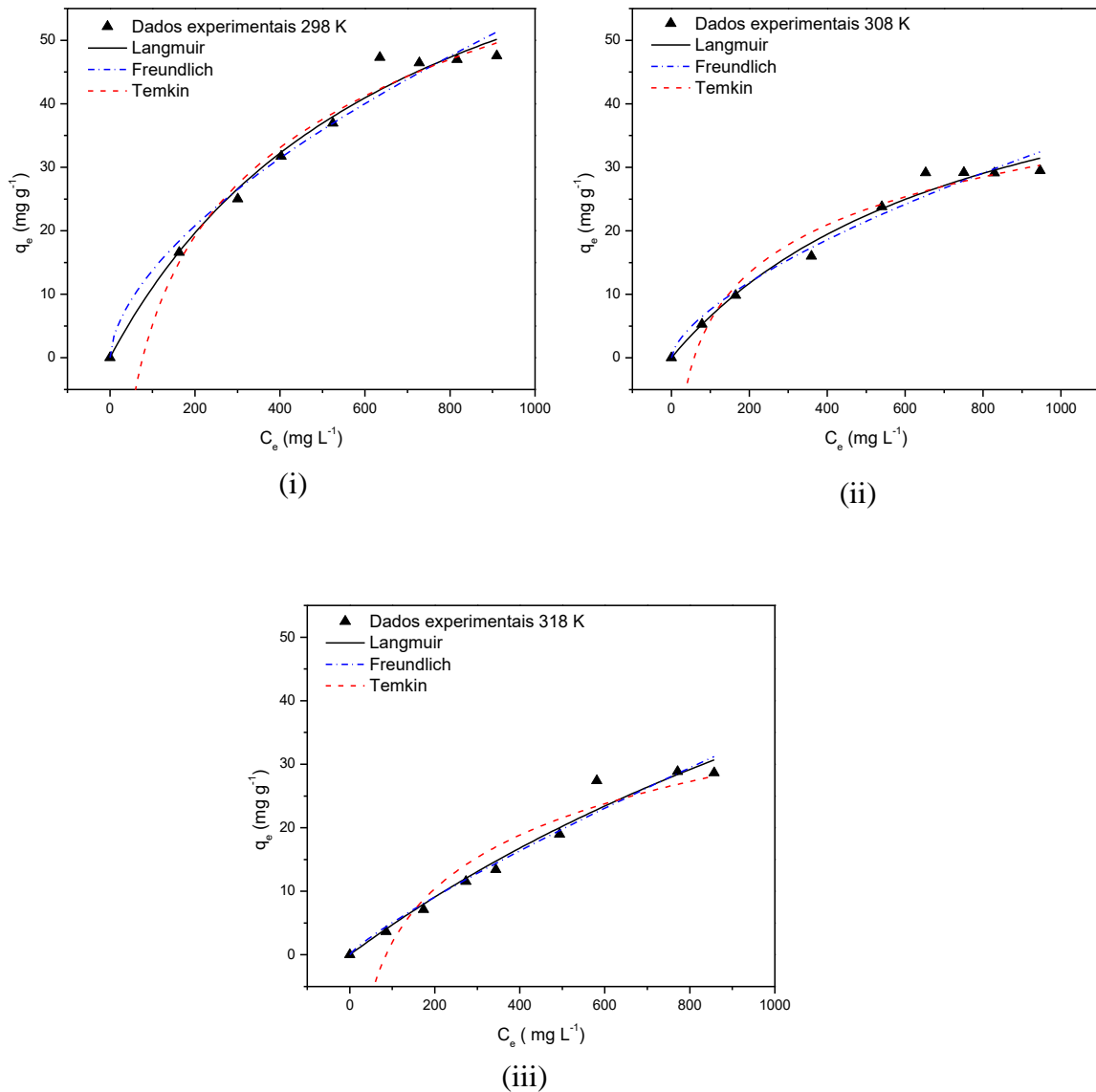
A Figura 12 mostra que a temperatura influencia na capacidade de adsorção da RhB em CP, sendo que à medida que a temperatura aumenta a quantidade de corante adsorvido diminui. Para entender a influência da temperatura no processo de adsorção, os parâmetros termodinâmicos  $\Delta G^\circ$  (energia livre de Gibbs),  $\Delta H^\circ$  (variação de entalpia) e  $\Delta S^\circ$  (variação de entropia) foram obtidos para as três diferentes temperaturas, usando as Equações 11 e 12 (INVINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI; 2016; BHATTACHARYYA; SENGUPTA; SARMA, 2014)

$$\log K_e = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad \text{Eq. 11}$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

Eq. 12

Figura 12 - Isotermas experimentais de adsorção do corante RhB na CP nas temperaturas de 298 (i), 308 (ii) e 318 K (iii).



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 3 - Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção da RhB na CP.**

Langmuir	298 K	308 K	318 K
$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	89,02	57,27	111,24
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0014	0,0013	0,0004
$R_L$	0,4425	0,4480	0,7438
$R^2$	0,9801	0,9801	0,9659
Freundlich	298 K	308 K	318 K
$n_f$	1,68	1,55	1,18
$K_f$ (L g <sup>-1</sup> )	0,8848	0,3890	0,1027
$R^2$	0,9704	0,9690	0,9603
Temkin	298 K	308 K	318 K
$b_T$ (J mol <sup>-1</sup> )	100,45	152,94	209,65
$A_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0130	0,0171	0,0117
$R^2$	0,9693	0,9534	0,8990

**Fonte: Elaborado pelo autor**

em que  $R$  é a constante dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),  $T$  é a temperatura (K) e  $K_e$  é a constante de equilíbrio à temperatura  $T$ , calculada através da Equação 13

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Eq. 13}$$

em que  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) é a quantidade adsorvida no equilíbrio e  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração no equilíbrio.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos estão mostrados na Tabela 4. Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram obtidos por meio da inclinação e intercepto do gráfico  $\ln K_c$  versus  $1/T$ , no qual foi gerado uma reta com  $R^2 = 0,9978$ . Para determinar os valores de  $\Delta G^\circ$  utilizou-se a Equação 12. O valor negativo da variação de entalpia ( $\Delta H^\circ = -41,532$  kJ mol<sup>-1</sup>) revelou que a adsorção é exotérmica. O valor negativo da variação de entropia ( $\Delta S^\circ = -0,159$  kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) indica uma diminuição da desordem no sistema que é provocada pela redução das moléculas do corante RhB em solução, ou seja, ocorre uma diminuição na aleatoriedade na

interface sólido-líquido do sistema, e que não há alterações significativas na estrutura interna do adsorvente (CHENG et al., 2015).

Os valores de  $\Delta G^\circ$  nas temperaturas de 298, 308 e 318 K foram + 5,850; + 7,440 e + 9,030 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores de  $\Delta G^\circ$  positivo indicam que o processo de adsorção é não-espontâneo. Observa-se ainda que o aumento da temperatura desfavorece, termodinamicamente, a adsorção da RhB em CP, o que explica a diminuição da quantidade de corante adsorvida na superfície do material fosfatado nas temperaturas mais elevadas (AHMAD; ALROZI, 2011).

**Tabela 4 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção da RhB na CP.**

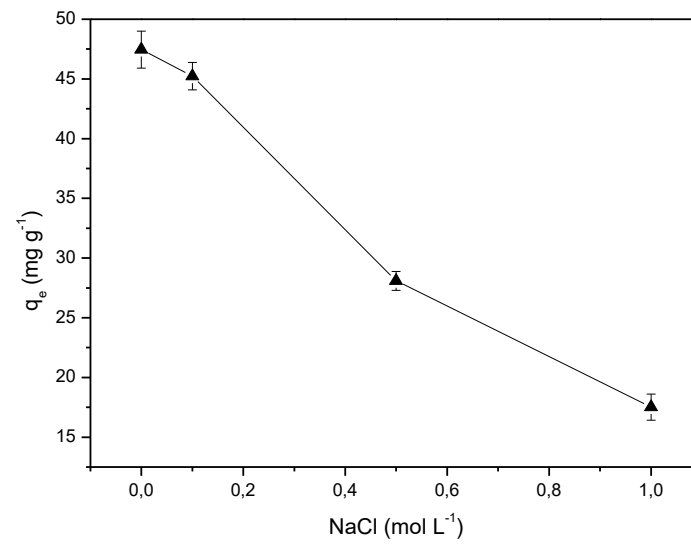
$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
		298 K	308 K	318 K
-41,532	-0,159	+ 5,850	+7,440	+9,030

**Fonte: Elaborado pelo autor**

#### **5.2.4 Efeito de íons**

De acordo com o gráfico da Figura 13, observa-se que o aumento da concentração de NaCl em solução provoca uma redução da quantidade de RhB adsorvida em CP. A presença dos íons sódio podem competir com as espécies iônicas do corante, o que diminui a adsorção da RhB em CP. Além disso, a presença dos íons pode diminuir a dissociação do corante e, conseqüentemente, favorecer a agregação das moléculas de corante, dificultando a interação entre o adsorvente e o adsorvato (BEZERRA et al., 2016). E mesmo com NaCl a 1,0 mol L<sup>-1</sup>, a capacidade de adsorção da RhB em CP foi de 18,57 mg g<sup>-1</sup>. Portanto, o material CP pode ser utilizado para adsorver RhB na presença de NaCl.

**Figura 13 - Efeito de íons no processo de adsorção do corante RhB na CP.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**



## 6 CONCLUSÃO

A incorporação de grupos fosfatos na celulose microcristalina foi confirmada por meio das técnicas de caracterização de EDS, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  no estado sólido, DRX, TG/DTG e DSC. No estudo da adsorção do corante RhB em CP, a maior capacidade de adsorção ocorreu em pH 3,0 e o tempo de contato necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção foi de 65 min.

Os dados experimentais do estudo cinético foram melhores ajustados ao modelo de pseudo-primeira-ordem, enquanto as isotermas experimentais de adsorção, nas temperaturas de 298, 308 e 318 K, tiveram um melhor ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção foi exotérmico, com diminuição da entropia e não-espontâneo, sendo que a não-espontaneidade aumentou com o aumento da temperatura. Diante disso, a capacidade máxima de adsorção da RhB em CP foi de  $46,91 \text{ mg g}^{-1}$ , em 298 K, enquanto C apresentou apenas  $5,39 \text{ mg g}^{-1}$  também em 298 K, o que confirma que o material modificado apresentou melhor capacidade de adsorção do que o material precursor.

A presença de NaCl em solução provocou redução da capacidade de adsorção de RhB em CP, contudo o material CP se mostrou como um adsorvente eficiente na remoção do corante RhB de meio aquoso.

## REFERÊNCIAS

- AHARONI, C.; TOMPKINS, F.C. Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation. **Advances in Catalysis**, v. 21, p. 1–49, 1970.
- AHMAD, M. A.; ALROZI, R. Removal of malachite green dye from aqueous using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 510-516, 2011.
- ALLEN, S.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 40, p. 175–92, 2005.
- ALVER, E.; METIM, A. U. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 59-67, 2012.
- BENTAHAR, S.; DBIK, A.; EL KHOMRI, M.; EL MESSAOUDI, N.; LACHERAI, A. Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5921–5932, 2017.
- BEZERRA, R.D.S.; MORAIS, A.I.S.; OSAJIMA, J.A.; NUNES, L.C.C. Development of new phosphated cellulose for application as an efficient biomaterial for the incorporation/release of amitriptyline. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 362-375, 2016.
- BEZERRA, R.D.S.; LEAL, R.C.; SILVA, M.S.; MORAIS, A.I.S.; MARQUES, T.H.C.; OSAJIMA, J.A.; MENEGUIN, A.B.; BARUD, H.S.; SILVA FILHO, E.C. Direct modification of microcrystalline cellulose with ethylenediamine for use as adsorbent for removal amitriptyline drug from environment. **Molecules**, v. 22, p. 2039-2063, 2017.
- BEZERRA, R. D. S.; SILVA, M. M. F.; MORAIS, A. I. S.; OSAJIMA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; AIROLDI, C.; SILVA FILHO, E. C. Phosphated cellulose as an efficient biopolymer for aqueous drug ranitidine removal. **Materials**, v. 7, p. 7907-7924, 2014.
- BEZERRA, R. D. S.; SILVA, M. M. F.; MORAIS, A. I. S.; SANTOS, M. R. M. C.; AIROLDI, C.; SILVA FILHO, E. C. Natural cellulose for ranitidine drug removal from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 605-611, 2014.
- BEZERRA, R.D.S.; SILVA FILHO, E.C. Sorption of the anionic reactive red RB dye in cellulose: Assessment of kinetic, thermodynamic, and equilibrium data. **Open Chemistry**, v. 13, p. 801-812, 2015.

BHATTACHARYYA, K.G.; SENGUPTA, S.; SARMA, G.K. Interactions of the dye Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 7-17, 2014.

CHENG, L.; YE, L.; SUN, D.; WU, T.; LI, Y. Removal of petroleum sulfonate from aqueous solution by hydroxide precipitates generated from leaching solution of white mud. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 672-680, 2015.

CHENG, Z.L.; LI, Y.X.; LIU, Z. Fabrication of graphene oxide/silicalite-1 composites with hierarchical porous structure and investigation on their adsorption performance for Rhodamine B. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 55, p. 234-243, 2017.

CHENG, Z.-L.; LI, Y.-X.; LIU, Z. Study on adsorption of rhodamine B onto Beta zeolites by tuning SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 585–592, 2018.

COSTA, A. F. S. **Aplicação de tratamentos biológicos e físico-químicos em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado do Pernambuco**. 2008. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) – Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2008.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.

DAUD, W. R. W.; KASSIM, M. H. M.; SEENI, A. Cellulose phosphate from oil palm biomass as potential biopolímeros. **Bioresources**, v. 6, p. 1719-1749, 2011.

DU, W.N.; CHEN, S.T. Photo- and chemocatalytic oxidation of dyes in water. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 507-515, 2018.

FU, F.; WANG, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **J. Environ. Manag.**, v. 92, p. 407-418, 2011.

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. **Z. Phys. Chem. Frankf.** **57A**, v. 385-470, 1906.

GÜÇLÜ, G.; GÜRDA, G.; ÖZGÜMÜS, S. Competitive removal of heavy metal ions by cellulose graft copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 2034-2039, 2003.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HASSAAN, M.; EL NEMR, A.; MADKOUR, F. F. Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 43, p. 11-19, 2017.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water Research**, 91, p. 156-173, 2016.

HONORIO, L.M.C.; SANTOS, M.V.B.; SILVA FILHO, E.C.; OSAJIMA, J.A.; MAIA, A.S.; SANTOS, I.M.G. Alkaline earth stannates applied in photocatalysis: prospection and review of literature. **Cerâmica**, v. 64, p. 559-569, 2018.

HUBER, T.; MUSSIG, J.; CURNOW, O.; PANG, S. S.; BICKERTON, S.; STAIGER, M. P. A critical review of all-cellulose composites. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 1171–1186, 2012.

INVINBOR, A.A.; ADEKOLA, F.A.; OLATUNJI, G.A. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of rhodamine B dye onto *Raphia hookeri* fruit epicarp. **Water Resources and Industry**, v.15, p. 14-27, 2016.

ISOGAI, A. NMR analysis of cellulose dissolved in aqueous NaOH solutions. **Cellulose**, v. 4, p. 99-107, 1999.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.-P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KOKOL, V.; BOZIC, M.; VOGRINCIC, R.; MATHEW, A. O. Characterisation and properties of homo- and heterogeneously phosphorylated nanocelulose. **Carbohydrate Polymer**, v. 125, p. 301-313, 2015.

KONICKI, W.; ALEKSANDRZAK, M.; MIJOWSKA, E. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 123, p. 35–49, 2017.

KOCHERBITOV, V.; ULVENLUND, S.; KOBER, M.; JARRING, K.; ARNEBRAN, T. Hydration of microcrystalline cellulose and milled cellulose studied by sorption calorimetry. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p. 3728–3734, 2008.

LACERDA, V.S.; SOTELO, J.B.L.; GUIMARÃES, A.C.; NAVARRO, S.H.; BÁSCONES, M.S.; GRACIA, L.M.N.; RAMOS, P.M.; GIL, J.M. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. **Journal of Environmental Management**, v. 155, p. 67-76, 2015.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I., Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p.1361–1403, 1918.

LIM, S.; SEIB, P. A. Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. **Cereal Chemistry**, v. 70, p. 137-144, 1993.

LIU, H.; REN, X.; CHEN, L. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework for the adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 278-285, 2016.

LUVENA, N.K.; EZOVITOVA, T. I. Cellulose phosphorylation with a mixture of orthophosphoric acid and ammonium polyphosphate in urea medium. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 87, p. 1558-1565, 2014.

MOOK, W. T.; AJEEL, M. A.; AROUA, M. K.; SZLACHTA, M. The application of iron mesh double layer as anode for the electrochemical treatment of Reactive Black 5 dye. **Journal of Environmental Sciences**, v. 54, p. 184-195, 2017.

MUSYOKA, S. M.; NGILA, J. C.; MOODLEY, B.; PETRIK, L.; KINDNESS, A. Synthesis, Characterization, and Adsorption Kinetic Studies of Ethylenediamine Modified Cellulose for Removal of Cd and Pb. **Analytical Letters**, v. 44, p. 1925-1936, 2011.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, 2016.

NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p.1446–1456, 2011.

NIKOOE, N.; SALJOUGH, E. Preparation and characterization of novel PVDF nanofiltration membranes with hydrophilic property for filtration of dye aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 413, p. 41-49, 2017.

O'CONNELL, D. W.; BIRKINSHAW, C.; O'DWYER, T.F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6709-6724, 2008.

OSHIMA, T.; TAGUCHI, S.; OHE, K.; BABA, Y. Phosphorylated bacterial cellulose for adsorption of proteins. **Carbohydrate Polymer**, v. 83, p. 953-958, 2011.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.A. **Introduction to Spectroscopy**, 4th ed.; Brooks/Cole: Belmont, CA, USA, 2009.

POSTAI, D.L.; DEMARCHI, C.A.; ZANATTA, F.; MELO, D.C.C.; RODRIGUES, C.A. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of

*Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, p. 1713-1723, 2016.

SANTANA, S.A.A.; VIEIRA, A.P.; SILVA FILHO, E.C.; MELO, J.C.P.; Airoidi, C. Immobilization of ethylenesulfide on babassu coconut epicarp and mesocarp for divalent cation sorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 714-719, 2010.

SANTOS, C.C.; MOUTA, R.; JUNIOR, M.C.C.; SANTANA, S.A.A.; SILVA, H.A.S.; BEZERRA, C.W.B. Chitosan-edible oil based materials as upgraded adsorbents for textile dyes. **Carbohydrate Polymer**, v. 180, p. 182-191, 2018.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.

SHI, Y.; BELOSINSCHI, D.; BROUILLETTE, F.; BELFKIRA, A.; CHABOT, B. Phosphorylation of kraft fibers with ester. **Carbohydrate Polymer**, v. 106, p. 121-127, 2014.

SIRIKITTIKUL, D. Modification of pigment surfaces with polymer monolayers. **Cuvillier Verlag, Göttingen**, 2004.

SILVA FILHO, E. C. **O polissacarídeo natural celulose quimicamente modificado no uso da remoção de cátions e termoquímica da interação na interface sólido/líquido**. Tese de doutorado - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.

SILVA, L.S.; CARVALHO, J.O.; BEZERRA, R.D.S.; SILVA, M.S.; FERREIRA, F.J.L.; OSAJIMA, J.A.; SILVA FILHO, E.C. Potential of cellulose functionalized with carboxylic acid as biosorbent for the removal of cationic dyes in aqueous solution. **Molecules**, v. 23, p. 743-757, 2018.

SILVA, L.S.; LIMA, L.C.B.; FERREIRA, F.J.L.; SILVA, M.S.; OSAJIMA, J.A.;

SILVA, L.S.; LIMA, L.C.B.; SILVA, F.C.; MATOS, J.M.E.; SANTOS, M.R.M.C.; SANTOS JÚNIOR, L.S.; SOUSA, K. S.; SILVA FILHO, E.C. Dye anionic sorption in aqueous solution onto a cellulose surface chemically modified with aminoethanethiol. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 89-98, 2013.

SILVA FILHO, E. C.; SANTANA, S. A. A.; MELO, J. C. P.; OLIVEIRA, F. J. V. E.; AIROLDI, C. X-ray diffraction and thermogravimetry data of cellulose, chlorodeoxycellulose and aminodeoxycellulose. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 100, p. 315-321, 2010.

SILVA, F.C.; SILVA, M.M.F.; LIMA, L.C.B.; OSAJIMA, J.A.; SILVA FILHO, E.C. Integrating Chloroethyl phosphate with biopolymer cellulose and assessing their potential for absorbing brilliant green dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3348-3356, 2016.

SILVA, F.C.; SILVA, M.M.F.; LIMA, L.C.B.; OSAJIMA, J.A.; SILVA FILHO, E.C. Modifying cellulose with metaphosphoric acid and its efficiency in removing brilliant green dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 470-478, 2018.

SOUSA, K.S.; SILVA FILHO, E.C.; AIROLDI, C. Ethylenesulfide as a useful agent for incorporation into the biopolymer chitosan in a solvent-free reaction for use in cation removal. **Carbohydrate Research**, v. 344, p. 1716-1723, 2009.

SUFLET, D. M.; CHITANU, G. C.; POPA, V. I. Phosphorylation of polysaccharides: New results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, p. 1240-1249, 2006.

SUHAS; GUPTA, V.K.; CARROT, P.J.M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066–1076, 2016.

TAN, K. B.; VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P. E.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229–242, 2015.

TEMKIN, M.J.; PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. **Acta Physicochim. U. R. S. S.**, v. 12, p. 217–225, 1940.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on Chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

WANROSLI, W.D.; GHAZALI, R.R.A. Synthesis and characterization of cellulose phosphate from oil palm empty fruit bunches microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymer**, v. 84, p. 262-267, 2011.

WANROSLI, W. D.; ZAINUDDIN, Z.; ONG, P.; ROHAIZU, R. Optimization of cellulose phosphate synthesis from oil palm lignocellulosics using wavelet neural networks. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 611-617, 2013.

WEBER, M., HELIRIEGEL, C., RUECK, A., WUETHRICH, J., JENKS, P., OBKIRCHER, M. Method development in quantitative NMR towards metrologically traceable organic certified reference materials used as <sup>31</sup>P NMR standards. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, p. 3115-3123, 2015.

YAGUB, M.T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YU, J.X.; ZHU, J.; FENG, L.Y.; CAI, X.L.; ZHANG, Y.F.; CHI R.A. Removal of cationic dyes by modified waste biosorbent under continuous model: Competitive adsorption and kinetics. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, p. 1-8, 2015.

ZHANG, J.; CHEN, S.; ZHANG, Y.; QUAN, X.; ZHAO, H.; ZHANG, Y. Reduction of acute toxicity and genotoxicity of dye effluente using Fenton-coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 274, p. 198-204, 2014.

ZHANG, Z.; O'HARA, I. M.; KENT, G. A.; DOHETY, W.O.S. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 41-49, 2013.